LA

GAZZETTA CHIMICA

ITALIANA

ANNO XXIII. VOL. XXIII. — 1893.

PARTE I.

PALERMO

TIPOGRAFIA « LO STATUTO »

1893

INDICE DEL VOLUME XXIII.

PARTE PRIMA.

FASCICOLO I.

(pubblicato il 7 febbrajo 1893)

FASCICOLO II.

(pubblicato il 28 febbrajo 1893)

FASCICOLO III.

(pubblicato il 31 marzo 1893)

FASCICOLO IV.

(pubblicato il 30 aprile 1893)

FASCICOLO V.

(pubblicato il 31 maggio 1892)

FASCICOLO VI.

(pubblicato il 30 giugno 1893)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Ricerche sulle carbazocridine.
IV. Sulla ossidazione della ms-fenilcarbazocridina;

di D. BIZZARRI.

(*Giunta il 19 ottobre 1892*).

Le condizioni di solubilità della fenilcarbazocridina richiedono circostanze speciali per ossidarla; infatti, sospendedola in acqua e scaldandola per molto tempo con soluzione di permanganato potassico, non è attaccata che con estrema lentezza : invece azione ossidante e sollecita ha luogo adoprando soluzioni acetiche. Ho sciolto grammi 2 di sostanza purificata in cc. 260 di acido acetico glaciale, a cui aggiunsi cc. 50 di acqua stillata cioè una quantità massima oltre la quale la base riprecipita. La soluzione fu posta in un pallone, e vi si aggiunse, a piccole porzioni per volta, una soluzione fatta con gr. 2 di $KMnO_4$ in gr. 35 di acqua stillata, a cui si aggiunsero cc. 200 di acido acetico puro. Scaldando a bagno maria, in capo a 24 ore la colorazione verde-intensa del liquido era sparita, e sostituita da una colorazione giallo-rossiccia: si aggiunse ancora un poco di soluzione ossidante, e dopo alcune ore fu filtrato, avendo impiegato cc. 170 di ossidante , corrispondenti a gr. 1,45 di permanganato. La sostanza rimasta sul filtro si lava prima con acido acetico, poi con acqua stillata: al liquido filtrato si aggiunse in abbondanza acqua stillata, che determina la precipitazione di una materia giallo-bruna , la quale si raccoglie su filtro e si lava: il nuovo filtrato si evapora a bagno maria fino a piccolo volume.

La materia precipitata dall'acqua, dopo lavacro ed asciugamento alla stufa, costituisce una massa bruno rossastra, che viene purificata mediante alcool bollente, dal quale per raffreddamento deposita la maggior parte delle impurezze, e per successiva cristallizzazione dal benzolo.

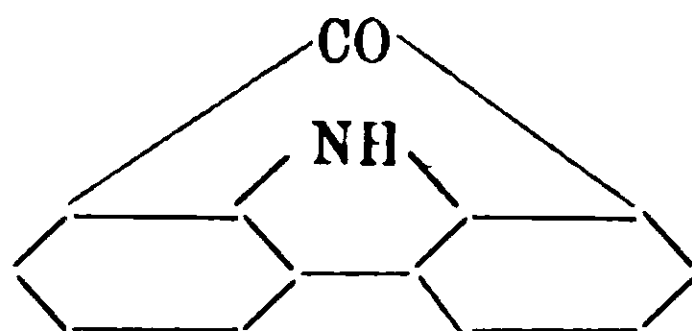
Si ottiene così una polvere formata da minuti cristallini di colore giallo-arancione, che esaminati con ingrandimento appajono come gruppetti di lamine rettangolari del parallelepipedo trimetrico, o romboidali del prisma trimetrico, frequentemente ad angoli smussati. Questi cristalli non si sciolgono in acqua, sono invece solubili nell'alcool, specialmente a caldo, e solubili nell'etere e nel benzolo: tali soluzioni sono gialle. Si sciolgono pure in acido acetico con colorazione gialla, e per addizione di acqua riprecipitano. Nè l'idrato ammonico, nè l'idrato sodico o potassico concentrati e bollenti, nè la soluzione di carbonato sodico attaccano la materia: neppure l'acido cloridrico bollente la scioglie, e con molta difficoltà l'acido cloridrico fumante colorandosi in giallo: dalla soluzione il cloruro platinico non determina precipitato alcuno, neppure diluendo, o concentrando il liquido. L'acido solforico scioglie la sostanza con colorazione rosso-giallastra, e l'acqua la riprecipita nuovamente. L'acido picrico colora i cristalli in rosso-bruno; la soluzione acetica scaldata con bicromato potassico non diviene verde. L'acido nitrico concentrato colora i cristalli in verde-bruno. Fondono, in tubi capillari, a + 177°-9° C in liquido giallo-bruno.

Gr. 0,2065 di sostanza essiccata a + 80° calcinati in tubo a combustione in atmosfera di anidride carbonica con ossido di rame hanno fornito cc. 13,6 di N umido alla temperatura di + 20° C e alla pressione di mm. 744,6, corrispondenti a cc. 12,12 a 0° e 760 mm..

Da cui si calcola:

N % 7,37

La origine della sostanza, il comportamento con le basi e gli acidi, e le proprietà che descriviamo, rendono assai probabile la costituzione di un

Difenilenimmidochetone (Carbazocrilon).

per il quale, giusta la formola $C_{13}H_7NO$, si calcola:

N % 7,25

La grandezza molecolare è stata determinata col metodo crioscopico di Raoult, con benzolo privo di tiofene, adoperando l' apparecchio e il termometro metastatico di Beckmann; causa la poca quantità di materia disponibile, la concentrazione delle soluzioni benzoliche è assai debole.

	Concentraz.	Depressione	Coeff. di depr.	Abb. molec. per $C_{13}H_7NO$	P. mol. per B=19	P. mol. calcol.
	—	—	—			
I.	0,320	−0,075°	0,234	45,16	209	193
II.	0,312	−0,08	0,256	49,41	191	

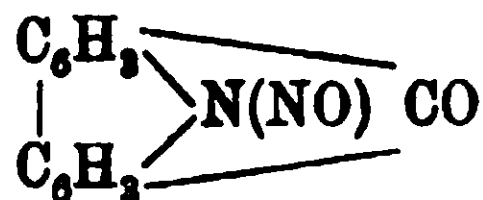
La quantità di materia disponibile essendo appena un grammo, ciò che corrisponde al 66 % della quantità teorica, non ho potuto analizzare alcuni derivati, ma le loro reazioni specifiche non mancano però del corrispondente valore qualitativo.

Nitrosoderivato. — La sostanza sciolta in acido acetico e trattata con nitrito potassico reagisce vivamente: il liquido diviene giallo rosso, e dopo alcuni minuti di azione, l'acqua precipita una bella materia gialla, che si raccoglie su filtro, si lava e si ricristallizza dall'alcool caldo.

Si presenta in minuti cristallini, giallo d' oro, solubili in alcool caldo, in acido acetico, in etere e benzolo a freddo, con colorazioni gialle. Fondono a + 128°,5 C, a temperatura più elevata sublimano con parziale decomposizione. In acido solforico concentrato si sciolgono con colorazione verde-pallida. Il solfuro ammonico non li scompone.

La potassa alcoolica li colora dapprima in giallo-rosso, e dopo ebollizione, evaporazione a secco a b. m. e ripresa con poca acqua

stillata, il liquido filtrato dà la reazione marcatissima, operata di confronto con l'acqua stillata, dei nitriti di Griess. Il residuo insolubile nell'acqua, cristallizzato dal benzolo, è del carbazocridone. Da ciò si può arguire trattarsi di un *difenilennitrosoimmidochetone*

$$\begin{array}{l} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{array} \!\!>\! N(NO)\; CO$$

Acetilderivato. — La sostanza ottenuta dalla ossidazione della base si è mescolata con un eccesso di anidride acetica, e posto il miscuglio in tubo saldato, scaldando poi a + 180-200° C per cinque ore. La massa raffreddata era liquida, di colore rosso-bruno; posta in molta acqua fredda, dopo un giorno si concreta. Si raccoglie su filtro, si lava completamente fino a reazione neutra delle acque di lavacro e si tratta con alcool bollente e diluito (2 alcool: 1 acqua); per raffreddamento cristallizza una materia bianca, che si raccoglie su filtro, si spreme alla pompa, e si asciuga tra fogli di carta evaporetica.

È in ciuffetti cristallini, aciculari, bianchi, fusibili a + 147°-8° C in liquido incoloro; con acido picrico si colora solo in giallo. Solubile in alcool meglio a caldo che a freddo, solubile facilmente in benzolo ed etere; da questo solvente cristallizza purissima in lunghi aghi rifrangenti, fusibili a + 152° C; dal benzolo si depone per evaporazione in cristalli laminari confusi.

2 Cgr. di materia sciolta in alcool si scaldarono a b. m. per un quarto d'ora con soluzione alcoolica di KOH; il liquido si colorò in giallo rossastro. Si precipita con acqua, si lascia deporre la materia emulsionata, e si raccoglie su filtro. La materia precipitata ha tutti i caratteri del chetone descritto, e la stessa forma cristallina e punto di fusione. Nel filtrato, dopo concentrazione, il Fe_2Cl_6 affuso in eccesso rivela la presenza di acetati dal color rosso-intenso del liquido che sovrasta i fiocchi di idrato ferrico precipitatosi. Può quindi ritenersi avvenuta la formazione di *difenilenacetilimmidochetone*

Azione della potassa fusa. — Se la costituzione della materia è quella attribuita al carbazocridone, nel modo stesso che il difenilenchetone fornisce l'acido ortofenilbenzoico, $\begin{matrix} C_6H_4 . COOH \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix}$ così pure la materia, per fusione con idrato potassico dovrà generare o l'acido carbazolico $\begin{matrix} C_6H_3 . COOH \\ | \quad \diagdown NH \\ C_6H_4 \diagup \end{matrix}$ di Ciamician e Silber o un suo isomero.

Una porzione di materia si è fusa con idrato potassico in crogiuolino di argento, si è trattato il fuso con acqua bollente, si è filtrato per separare una materia bruna. Acidificando il filtrato con H_2SO_4, precipitano fiocchi bruni che si raccolgono e si lavano fino ad eliminazione di acido solforico. La materia si asciuga e si riprende con alcool bollente che lascia indietro una sostanza brunastra; il filtrato per evaporazione spontanea fornisce una materia granulare, bianco-grigiastra.

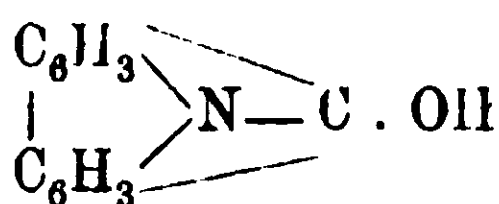
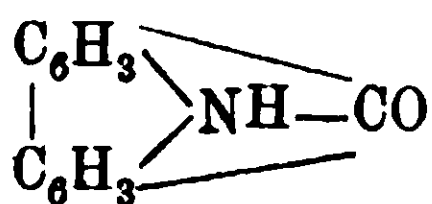
Questa materia scaldata in lungo tubino di vetro, si decompone con fumi bianchi che si condensano sulle pareti fredde in cristallini laminari, bianchi, rifrangenti, e colorabili in rosso con acido picrico, formando gruppi aciculari simili al colore e all' aspetto a quelli forniti dal carbazolo. La materia non ha un punto di fusione ben determinato. Sciolta in ammoniaca concentrata a freddo, filtrando ed evaporando nel vuoto sopra H_2SO_4, si ha un residuo solubile in acqua, che produce: precipitato bianco con $BaCl_2$: intorbidamento bianco, e dopo molto tempo inbrunimento del precipitato, con $AgNO_3$.

Sulla composizione di questo prodotto che evidentemente è un acido, non può dirsi altro sino a che non disponga di quantità più grandi.

Azione della idrossilammina. — Le prove fatte per ottenere la corrispondente ossima, non hanno condotto allo scopo. Si otteneva sempre una materia resinosa, non sdoppiabile dagli acidi, insieme a sostanza inalterata. Adoperando il solo cloridrato di idrossilammina, nelle condizioni richieste per la formazione del difenilenchetonossimo, ovvero aggiungendo al misto la quantità calcolata di NaOH, come pure adoperando pesi eguali di materia e Na_2CO_3 secco, e una parte e mezza di cloridrato di idrossilammina, in

presenza di una quantità di alcool circa dieci volte maggiore della sostanza, scaldando a ricadere per lungo tempo, i risultati furono negativi; infatti, dopo avere distillato l'alcool e precipitato la materia con acqua, lavandola poi sino ad eliminazione del sale di idrossilammina, e trattando poi la materia con HCl concentrato o diluito, filtrando, evaporando il filtrato a b. m. sino a siccità, riprendendo con acqua, e filtrando ancora, il liquido non riduceva il reattivo cupro-potassico, mentre si aveva di confronto una pronta e abbondante riduzione con una soluzione di gr. 0,0025 di NH_2OH, HCl in 5 cc. di acqua. Anche la evaporazione del liquido lasciò un debole residuo nel quale non si scorgevano i cristalli caratteristici del sale.

Tralasciando la considerazione che non sieno state raggiunte le condizioni indispensabili alla produzione della ossima, si può far rilevare che la presenza di certi radicali esercita un'azione inibente per la reazione dell'idrossilammina, specialmente in caso di carbonili collegati doppiamente con nuclei chiusi. Basti citare lo xantone, il pirone, e il fatto che nell'antrachinonossimo, in cui è già presente un gruppo ossimmico, è impedita la successiva azione della idrossilammina sul carbonile. Del resto, data la costituzione ora citata pel carbazocridone, non è escluso, anzi è assai probabile, in causa della prossimità dei gruppi, il fenomeno delle due forme tautomere

$$\begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\! NH-CO \qquad \qquad \begin{matrix} C_6H_3 \\ | \\ C_6H_3 \end{matrix} \!\!>\! N-C.OH$$

Quanto al liquido separato per filtrazione da questa materia, esso non cede all'etere alcuna materia solubile nella soda, eccetto un po' di acido acetico; o allo stato di acidità, ovvero neutralizzato con ammoniaca, dopo riduzione a piccolo volume, non precipita nè con idrato ammonico in eccesso, nè con acetato piombico; con acido cloridrico concentrato dà un precipitato cristallino di cloruro di potassio. Portato a secco, a b. m., costituisce una massa giallastra deliquescente, formata prevalentemente di acetati di potassio e di manganese.

La materia separata primitivamente da questo liquido è una massa bruna, mescolata a un po' di perossido di manganese non

passato in soluzione, insolubile in acqua, acido acetico, alcool bollente, etere, acido cloridrico e solforico e negli alcali. Da essa il benzolo bollente estrae una materia, che si depone col raffreddamento, in lamine rosso-brune, lucenti, solubili in rosso nel benzolo caldo, riprecipitabili dalla soluzione benzolica con alcool, e insolubile nei solventi sopraindicati. La piccola quantità, circa gr. 0,6 non mi ha permesso per ora uno studio più inoltrato.

Da questo esame, per quanto abbozzato, dei prodotti di ossidazione emerge però l' assenza di acidi correlativi agli acidi fenilchinolincarbonici ottenuti da Claus e Nicolaysen nella ossidazione della fenilacridina, e di corpi analoghi agli acidi chinoleindi- e tricarbonici, ottenuti da Bernthsen e da Graebe ossidando la metilacridina o l'acridina. Ciò era facilmente prevedibile, considerando nella formula della carbazocridina la posizione dei legami doppii, giusta la formola di Kekulé, che dovrebbero per rottura generare il prodotto di ossidazione. Il carbazocridone invece rappresenta un prodotto correlativo al chetone ottenuto da Graebe e Caro nella ossidazione della acridina con acido acetico e $KMnO_4$ (1) che è forse identico all' acridone ottenuto da Graebe e Lagodzinski (2) per disidratazione dell' acido fenilantranilico $C_6H_4 \langle {CO . OH \atop NH . C_6H_5}$: al fenonaftocridone ottenuto da Schöpff (3) per mezzo degli acidi β-naftilantranilico $C_6H_4 \langle {NH . C_{10}H_7 \atop CO . OH}$ e β-anilidonaftoico $C_{10}H_6 \langle {NH . C_6H_5 \atop CO . OH}$: alla ossifenantridina ottenuta da A. Pictet e Ankersmit (4) per riduzione e ammidazione dell'acido ortonitrofenilortobenzoico $\begin{matrix} C_6H_4 . COOH \\ | \\ C_6H_4 . NO_2 \end{matrix}$ sostanze tutte che presentano inoltre una certa analogia col γ-piridone.

Resta però da renderci conto della formazione del carbazocri-

(1) Annal. Chem. Pharm. **158**, 265.

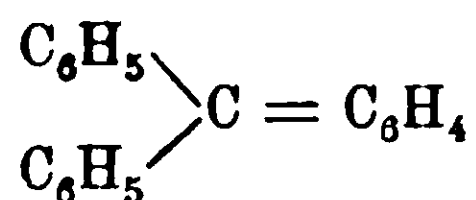
(2) Berichte XXV, 1733.

(3) Berichte XXV, 1980, 2740.

(4) Bull. soc. chim. [3] **5**, 138. Liebig's Annal. **266**, 138.

done, giacchè il chetone di Graebe è stato ottenuto ossidando l' acridina semplice, e non la fenilica, e gli altri corpi originano dalla disidratazione di acidi corrispondenti. Per quest'ultimo punto nasce la domanda se l'acido carbazolico di Ciamician e Silber non possa generare un corpo analogo o identico al carbazocridone, mediante lo stesso meccanismo, e come l'acido benzoilbenzoico ha fornito l' antrachinone ([1]). Ma riguardo alla sua produzione por ossidazione, in forza della quale il fenile viene eliminato dalla molecola, e il carbonio si ossida staccandosi dall' azoto, mentre, questo si trasforma nell'immino, troviamo un comportamento quasi consimile nella ossidazione del clorometilato di fenilacridina con $KMnO_4$ operata da Claus e Nicolaysen ([2]), la produzione cioè di un acido $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \,.\, OH \\ NH \,.\, C_6H_5 \end{matrix} \right.$ che sembra un isomero dell' acido fenilantranilico, giacchè ha un punto di fusione differente da quello sintetico di Graebe e Lagodzinski (loco cit.) ed è identico all'acido ottenuto mediante l' acido metaammidobenzoico dagli stessi Claus e Nicolaysen. Nel caso della carbazocridina, a differenza della acridina, è attaccato per ossidazione il nucleo azotato, mentre occorre per le acridine, come per la chinolina, impiegare i prodotti di addizione con li eteri semplici: pare perciò che il legame difenilico eserciti una funzione predisponente all'attacco del legame azoto-carbonio, analoga in qualche modo a quella esercitata nella fenilacridina dal radicale alchilico e dall'alogeno. Considerando inoltre che il mezzo nel quale si compie la ossidazione è molto acido a differenza dell'esempio riferito, si intende più facilmente la formazione di un chetone, come nel caso dell'ossidazione dell'acridina, prevalentemente alla produzione dell'acido corrispondente.

Infine, il meccanismo di tale ossidazione è anche giustificato dal fatto, che, una delle ragioni per le quali Hanriot e Sainte Pierre ([3]) attribuirono all' idrocarburo di Hemilian la costituzione

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle C = C_6H_4$$

([1]) Chemic. Soc. 1891, 1012.
([2]) Ann. Chem. Pharm. **234**, 16.
([3]) Bull. soc. chim. [3] **1**, 776.

e non quella

$$\begin{array}{l} C_6H_4\diagdown \\ | \qquad\quad CH \,.\, C_6H_5 \;, \\ C_6H_4\diagup \end{array}$$

secondo la quale la fenilcarbazocridina sarebbe appunto il nitrolodifenilenfenilmetano

$$\begin{array}{l} C_6H_3\diagdown \\ | \qquad\quad N-C \,.\, C_6H_5 \;, \\ C_6H_3\diagup \end{array}$$

si è veramente perchè detto idrocarburo nell' ossidazione fornì benzofenone, senza traccia di difenilenchetone, del quale gli autori trovavano giustificata la produzione, se si fosse ammessa la struttura difenilenica.

Torino. R. Istituto Tecnico. Ottobre 1892.

Sulla trifenilpiperazina;

ricerche di LUIGI GARZINO.

(Giunta il 21 ottobre 1892).

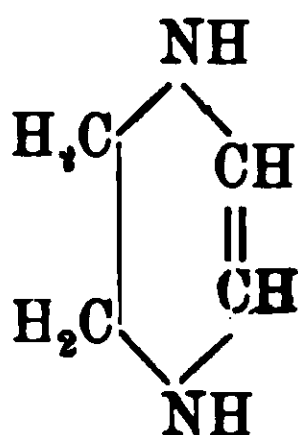
Dalle ricerche da me riferite in una precedente pubblicazione ([1]) risulta che per l' azione del bromuro di fenacile $C_6H_5CO \,.\, CH_2Br$, sull' etilendifenildiamina $C_2H_4(C_6H_5 \,.\, NH)_2$, si forma il composto $C_{22}H_{20}N_2$; questo corpo, come ammisi allora proviene dalla condensazione di una molecola di etilendifenildiamina con una di bromoacetofenone con simultanea eliminazione di acido bromidrico ed acqua. Reazione rappresentata dalla equazione seguente :

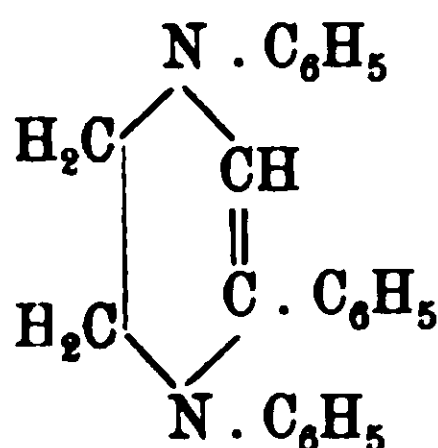
$$C_6H_5 \,.\, N\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown H \qquad\quad H \diagup \end{array}N \,.\, C_6H_5 + C_6H_5COCH_2Br = HBr + H_2O +$$

$$+ C_6H_5N\begin{array}{l} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH = C \diagup \\ \qquad\qquad\quad \diagdown C_6H_5 \end{array}NC_6H_5$$

([1]) Gazz. chim. ital. XXI, 1891. Fasc. XI, vol. 2°. " Sulla trifeniltetraidropirazina. Nota I.

La sostanza così ottenuta, sarebbe un derivato della tetraidropirazina o tetraidropiazina (Widmann) che dir si voglia

$$\begin{array}{ccc} & NH & \\ H_2C\diagup & & \diagdown CH \\ | & & \| \\ H_2C\diagdown & & \diagup CH \\ & NH & \end{array}$$

e propriamente la (1, 3, 4) *trifeniltetraidropirazina*

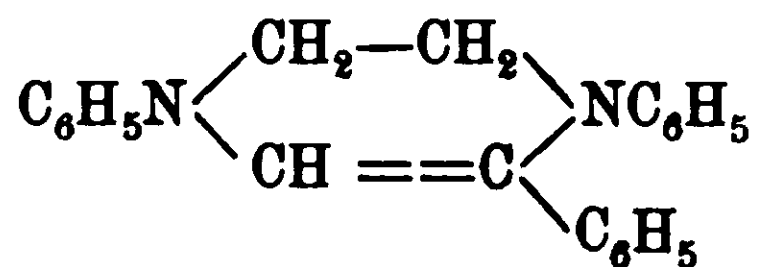
$$\begin{array}{ccc} & N\,.\,C_6H_5 & \\ H_2C\diagup & & \diagdown CH \\ | & & \| \\ H_2C\diagdown & & \diagup C\,.\,C_6H_5 \\ & N\,.\,C_6H_5 & \end{array}$$

Gli studii ulteriori su questo argomento, di cui si tratta appunto nella presente comunicazione, ebbero per iscopo:

1° La preparazione della trifeniltetraidropirazina con miglior rendimento di quanto ebbi in precedenza.

2° La preparazione della trifenilessaidropirazina (o trifenilpiperazina) per riduzione della trifeniltetraidropirazina.

In seguito, per estendere maggiormente queste ricerche, studierò altri composti simili. Così, oltre ai corrispondenti derivati della orto- e paraetilenditolildiamina, intorno a cui riferirò in una prossima nota, e dell'α- e β-etilendinaftildiamina, preparerò i composti analoghi dall'etilendifenildiamina e dal cloroacetone: inoltre, avuta la etilendimetildiamina dall'azione del bromuro d'etilene sulla metilamina, col cloroacetone tenterò d'avere la trimetiltetraidropirazina, da cui forse potrò isolare la tetraidropirazina stessa.

Trifeniltetraidropirazina

$$C_6H_5N\begin{array}{l}\diagup CH_2-CH_2\diagdown \\ \diagdown CH = C\diagup \\ \qquad\quad\ \ \diagdown C_6H_5\end{array}NC_6H_5$$

Questa base risulta, come è detto sopra, dalla condensazione

di una molecola di bromuro di fenacile con una di etilendifenildiamina.

Riguardo all' etilendifenildiamina, noterò che, avendo impiegato i metodi di preparazione suggeriti da Gretillat (1) e Morley (2), non ebbi risultati del tutto soddisfacenti, poichè assieme all' etilendifenildiamina cercata, ebbi sempre la formazione della sostanza a punto di fusione più elevato (presenza di difenilpiperazina, fondente a 165°), che rendeva malagevole ottenere la base secondaria allo stato di purezza.

Ebbi miglior rendimento, modificando un poco il metodo di Hofmann; modificazione che consisto nell' impiegare, assieme al bromuro d'etilene, un grande eccesso di anilina.

In un ampio pallone, si mescolano il bromuro d'etilene e l'anilina, nel rapporto di *una* molecola di quello per *otto* di base; si connette ad un refrigerante a ricadere, scaldando poi all'ebollizione del bagno maria.

Dopo un quarto d'ora circa di tale riscaldamento, la formazione di una poltiglia cristallina di bromidrato d'anilina, indica il compiersi della reazione.

Protratta l' azione del calore ancora per qualche minuto, si lascia raffreddare: si tratta quindi con grande quantità d' acqua la sostanza, riscaldando a b. m., prima nel pallone stesso, poi versando in larga capsula. Col vapor d'acqua si elimina il bromuro d'etilene inalterato. Ripetei varie volte questo trattamento, lasciando raffreddare il liquido prima di separare l'acqua, fino a scomparsa del bromidrato d'anilina.

La sostanza grezza, che per raffreddamento si solidifica in massa cristallizzata, pressai accuratamente fra carta, per esportare la quantità d' anilina che la impregnava ancora. Questo prodotto, cristallizzato una volta da alcool a 80°, l'ebbi bianco e puro fondente a 64-65° in goccia limpida. Così operando ottenni circa l'83 % del rendimento teorico, evitando completamente la formazione della dietilendifenildiamina (difenilpiperazina).

In ricerche anteriori (3) ho dimostrato che per azione del bro-

(1) Monit[illegible] [illegible]ientifique, 1873, pag. 384.

(2) Berich[illegible] [illegible]II, 1794.

(3) Gazz. [illegible] ital. XXI, 1891, fasc. XI, vol. II.

moacetofenone sull' etilendifenildiamina, si forma la trifeniltetraidropirazina $C_{22}H_{20}N_2$, assieme alla difenaciletilendifenildiamina, quando il bromuro di fenacile è impiegato in lieve eccesso, e che si ottiene solamente la trifeniltetraidropirazina, quando nell' operazione è presente una quantità maggiore di etilendifenildiamina. Preparai ora il composto di condensazione più abbondantemente e con più facilità operando nel modo seguente:

Gr. 35 di etilendifenildiamina si mescolarono intimamente con gr. 21 di bromuro di fenacile e con gr. 17 di acetato sodico anidro. — La quantità di diamina impiegata è notevolmente maggiore di quella occorrente per avere i reattivi in proporzioni equimolecolari. — La miscela, ben secca, introdotta in palloncino a largo collo, venne riscaldata all'ebollizione del bagno d'acqua.

Dopo pochi minuti di riscaldamento, la massa fuse in gran parte e si osservarono tosto grumetti bianchi di bromuro di sodio; passato un quarto d' ora circa, la sostanza si risolidificò quasi tutta e la reazione fu compiuta. — Si triturò con acqua in mortaio il prodotto grezzo, che non esalava più affatto odore di bromoacetofenone, finchè l' acqua di lavaggio non dava più reazione di bromuri. La sostanza paglierina, polverulenta si lavò ripetutamente con alcool concentrato, freddo, triturandola in mortaio, fino a che l'alcool restò incoloro. Il prodotto allora, pressochè bianco, secco pesava gr. 30 (mentre teoricamente si sarebbe dovuto averne gr. 32,7) ed era quasi puro. — Per purificarlo completamente, si sciolse in benzina, in cui è molto solubile, riscaldando leggermente e la soluzione benzinica che era più o meno colorata in giallo, si versò poco a poco in 10-12 volumi di alcool concentrato freddo, agitando vivamente affinchè la pirazina non si separasse oleosa e poi a grumi. Dopo brevissimo tempo cominciarono a formarsi minuti cristalli e dopo qualche ora si ebbe depositata gran parte della sostanza. Dei 30 gr. sopradetti, ebbi depositati in un simile trattamento gr. 23 di pirazina fondente a 128-129°. — Le acque madri benzino-alcooliche, colorate alquanto, fornirono per concentrazione altra pirazina più gialla e naturalmente meno pura.

Ripetendo due o tre volte questa operazione, si ha la trifeniltetraídropirazina bianca.

Così precipitata è in polvere cristallina, costituita da minute squamette incolore, che, vedute in massa, hanno leggero color paglierino.

L' analisi di questo prodotto confermò la formola grezza già data precedentemente; difatti la sostanza seccata su acido solforico fornì i seguenti risultati analitici :

Gr. 0,2030 di sostanza diedero gr. 0,6297 di CO_2 e gr. 0,1253 di H_2O.

Gr. 0,2609 di sostanza fornirono cc. 21,5 di azoto a 22° e 739,5 mm. di pressione atmosferica.

E su 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{20}N_2$
C =	84,59	84,61
H =	6,85	6,41
N =	9,17	8,97

La trifeniltetraidropirazina fonde a 130-131°.

È poco solubile in alcool freddo, di più nel bollente, molto solubile in benzina, facilmento in etere, da cui specialmente si ottiene ben cristallizzata.

Le soluzioni benzinica ed eterea hanno intensa fluorescenza azzurra.

Il Dott. Artini Ettore, dell' Università di Pavia, determinò le costanti cristallografiche ed ottiche di questa sostanza cristallizzata dall' etere. Ebbe la gentilezza di comunicarmi i risultati ottenuti, che quì unisco.

Trifeniltetraidropirazina.

Sistema trimetrico :

$$a : b : c = 0,7657 : 1 : 1,8624.$$

(001) : (011) = 61°,46′
(001) : (101) = 67 ,39

Forme osservate : [001] , [110] , [101] , [011] , [021] , [221].

I cristalli sono sempre prismatici, allungati secondo [100].

Sfaldatura perfetta secondo [001].

Piano degli assi ottici [100]. Bisottrice acuta, positiva, normale a [001]. Forte doppia rifrazione. Angolo vero degli assi ottici

$2V_\alpha = 66^0,4'$ per la luce del sodio. Indice di rifrazione medio $\beta = 1,7252$ (per la luce del sodio). Dispersione degli assi piuttosto energica : $\rho > \upsilon$.

La trifeniltetraidropirazina è una base assai debole, però stabilissima. Si scioglie negli acidi minerali concentrati da cui riprecipita per aggiunta di acqua. Si conserva molto tempo inalterata, sia esposta all'aria, sia in soluzione.

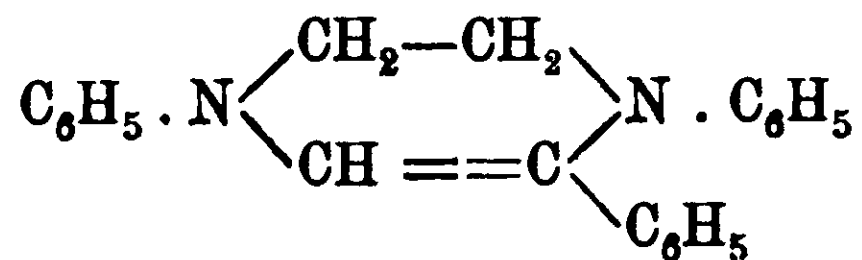
Ha proprietà riducenti; difatti la sua soluzione alcoolica riduce il cloruro d'oro, il cloruro mercurico; col cloruro ferrico dà una colorazione verde fugace, che passa al giallo e da cui non ottenni pel riposo sostanza cristallizzata, come avviene per contro nell'identico derivato toluilico. — Trattata con soluzione alcoolica di cloruro di platino, dapprima dà un intorbidamento verdognolo, dovuto a riduzione del sale, e poi la soluzione si fa limpida, gialla, da cui si deposita un cloroplatinato che però non ha la composizione corrispondente al sale platinico della trifeniltetraidropirazina.

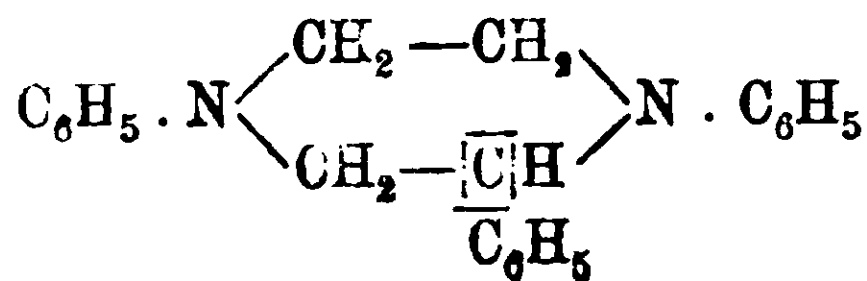
Alla pressione ridotta a 240 mm. bolle sopra 360^0, alterandosi parzialmente, ingiallendo e sviluppando odore eguale a quello di naftilamina; tanto la parte distillata, quanto il residuo più colorato, ricristallizzati, hanno il punto di fusione della base pura.

Riduzione della trifeniltetraidropirazina.

Fra i derivati della trifeniltetraidropirazina, presenta particolare interesse quello che si dovrebbe ottenere per sua idrogenazione, cioè la trifenilessaidropirazina o trifenilpiperazina.

Difatti la formazione di questo corpo, costituisce una prova dell'esservi un doppio legame nel nucleo caratteristico della tetraidropirazina; inoltre, ammessa per la trifeniltetraidropirazina la formola di costituzione :

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH = C \diagup \\ \quad\quad\quad \diagdown C_6H_5 \end{matrix} N . C_6H_5$$

nel composto essaidrogenato :

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - \underset{C_6H_5}{C}H \diagup \end{matrix} N . C_6H_5$$

sarebbe presente un atomo di carbonio asimmetrico, che darebbe alla molecola la possibilità di essere sdoppiata nei due isomeri otticamente attivi.

Ricerche su quest'ultimo argomento formeranno appunto oggetto di un altro lavoro.

Il procedimento di riduzione, generalmente adottato, cioè l'impiego del sodio con alcool etilico assoluto, è quello da cui ottenni buon risultato, quantunque finora non abbia ancor potuto preparare quantità sufficiente di trifenilpiperazina per uno studio completo.

Dalla riduzione col sodio e coll' alcool amilico, ebbi risultato negativo. Similmente riottenni la base inalterata dall'impiego dell'amalgama di sodio, tanto in soluzione alcoolica quanto acetica.

Tentai pure la riduzione collo stagno ed acido cloridrico, nella speranza di aver maggior rendimento, ma invece ebbi un risultato diverso, ebbi cioè, non solo riduzione, ma contemporaneamente idratazione e perciò sdoppiamento della trifeniltetraidropirazina nell'originaria etilendifenildiamina ed in acetofenone.

I.

Riduzione della trifeniltetraidropirazina con stagno ed acido cloridrico.

In palloncino munito di refrigerante a ricadere, sciolsi gr. 6 di trifeniltetraidropirazina in cc. 80 di acido cloridrico ad 1,19; alla soluzione limpida leggermente verdognola, riscaldata blandamente a b. m., aggiunsi in una volta gr. 4 circa di stagno polverizzato.

Appena cominciato lo sviluppo di idrogeno, la colorazione verdognola della soluzione scomparve assumendo una tinta gialliccia.

Dopo un'ora di riscaldamento si separò una parte cristallizzata bianca che man mano aumentò, mescolandosi poco per volta con un' altra sostanza a grumetti, verdiccia e più pesante. Inoltre, all' estremità del tubetto, assieme ai fumi di acido cloridrico si notava distinto l'odore di acetofenone.

Come riconobbi in seguito, la sostanza bianca leggiera era cloridrato di etilendifenildiamina ed il prodotto verdiccio, trifeniltetraidropirazina inalterata che si depositava per il diluirsi dell'acido cloridrico.

Dopo tre ore di reazione a b. m. lo stagno era quasi completamente disciolto.

Diluii il contenuto acido del pallone con un poco più del suo volume di acqua, quindi lo distillai con corrente di vapore acquoso.

Le prime porzioni distillate, costituite da un liquido torbido contenente goccioline oleose alquanto più pesanti dell'acqua, esalavano nettamente l'odore di acetofenone.—Successivamente assieme all'acqua non distillò altra sostanza.— Estratte con etere le prime frazioni ed eliminato il solvento ebbi un residuo liquido, oleoso, leggermente colorato, del peso di gr. 0,8 circa.

Questo liquido, per raffreddamento con miscela frigorifera, si solidificò in massa cristallina; trattato con fenilidrazina vi si combinò già a freddo, meglio a b. m., per dare un composto, che nell' aspetto, nel punto di fusione (105^0), nella poca stabilità, è identico a quello preparato da Reisenegger (Berichte XVI, 664) da fenilidrazina ed acetofenone. -- In questo modo fu riconosciuta con certezza la presenza costante dell' acetofenone fra i prodotti della riduzione. — Si filtrò poi a caldo il liquido acido, da cui si era eliminato l' acetofenone, e che conteneva indisciolta una sostanza solida polverulenta, ed in soluzione un cloridrato. La parte rimasta sul filtro, lavata con acqua e seccata, pesava gr. 3 circa; cristallizzata da alcool-benzina fu riconosciuta per trifeniltetraidropirazina inalterata.

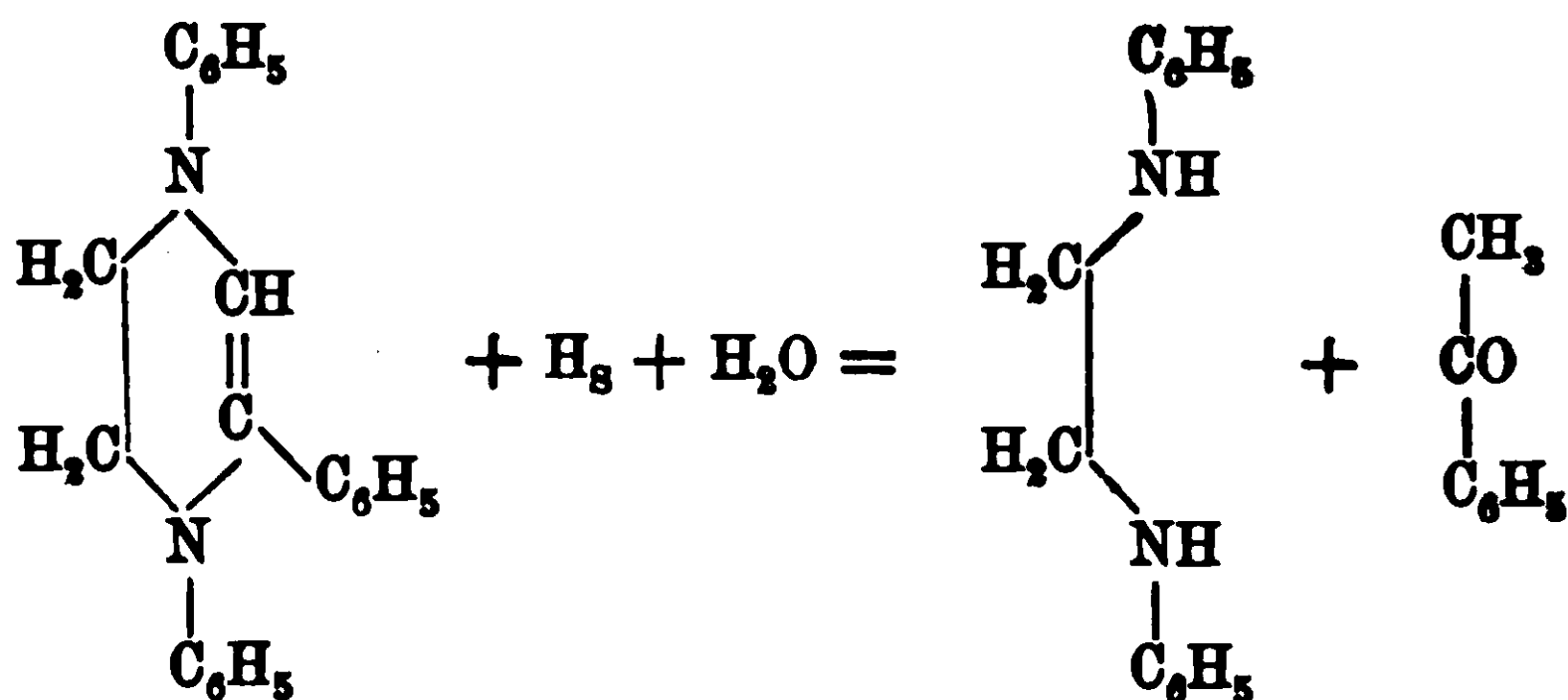
La parte solubile in acqua acida, parzialmente cristallizzatasi per raffreddamento della soluzione, si trattò con potassa in eccesso, per precipitare la base e ridisciogliere l' idrato stannoso dapprima separatosi. La base non completamente bianca, lavata e seccata, era circa in gr. 2,5; da alcool diluito si ebbe fondente a 65^0.

Il punto di fusione, l' aspetto ed un dosaggio d'azoto, l' identificarono per etilendifenildiamina.

Gr. 0,1150 di sostanza fornirono cc. 14 di azoto a 18^0,5 e mm. 731,5 di pressione atmosferica.

	trovato	calcolato per $C_{14}N_{16}H_2$
N $^0/_0$	13,51	13,20

Dunque l' azione dell' idrogeno nascente sviluppato dallo stagno ed acido cloridrico sulla trifeniltetraidropirazina si può spiegare colla seguente equazione :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ H_2C \diagup \quad \diagdown CH \\ | \qquad\quad \| \\ H_2C \diagdown \quad \diagup C \diagdown C_6H_5 \\ N \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2 + H_2O = \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ NH \\ H_2C \diagup \\ | \\ H_2C \diagdown \\ NH \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

cioè per addizione di una molecola d' idrogeno e d' una molecola di acqua, si ricostituiscono l'etilendifenildiamina e l'acetofenone.

È questo forse il primo caso in cui per riduzione e simultanea idratazione, si rompe un anello carboazotato, scindendosi nei due corpi che l' avevano costituito.

II.

Riduzione della trifeniltetraidropirazina con alcool assoluto e sodio.

Si sciolsero gr. 6,8 di trifeniltetraidropirazina in gr. 450 di *alcool assoluto,* contenuti in gran pallone connesso ad un refrigerante a ricadere. Nel liquido bollente si introdussero a brevi intervalli gr. 35 di sodio metallico, ben secco, tagliato a pezzetti operando rapidamente e procurando che lo sviluppo di idrogeno fosse sempre vivacissimo.

Quando il sodio fu tutto disciolto, si versò la soluzione giallognola, tiepida, in più di $^1/_2$ litro d' acqua, agitando il liquido torbido, si separò la sostanza pastosa rossiccia, che dopo 24 ore si fece in gran parte cristallina. — Raccoltala su filtro ed essiccata, venne trattata a caldo con acido cloridrico diluito (acido cloridrico ad 1,12 allungato con egual volume di acqua). — Il prodotto grezzo vi si sciolse parzialmente con colorazione verde

intensa; la porzione maggiore restò indisciolta. — La soluzione in acido cloridrico diluito, filtrata, decolorata con carbone animale e neutralizzata con ammoniaca, lasciò depositare una *base* che, cristallizzata da alcool ordinario, è in minuti aghetti bianchi, riuniti a ciuffetto, fondenti a 101-102°. — Altra piccola quantità di pirazina ridotta, ricavai dalla parte non scioltasi in acido cloridrico acquoso, trattandola con acido cloridrico alcoolico (acido cloridrico 1,12 p. 19, alcool concentrato p. 31). Anche la base avuta in questo modo fonde, dopo cristallizzazione da alcool, a 101-102°.

Il residuo del trattamento con acido cloridrico alcoolico, circa gr. 3, è costituito, oltre a resina, da trifeniltetraidropirazina inalterata.

Il rendimento in base ridotta è circa il 30 %.

Questa sostanza, ben secca, diede all'analisi i seguenti risultati:

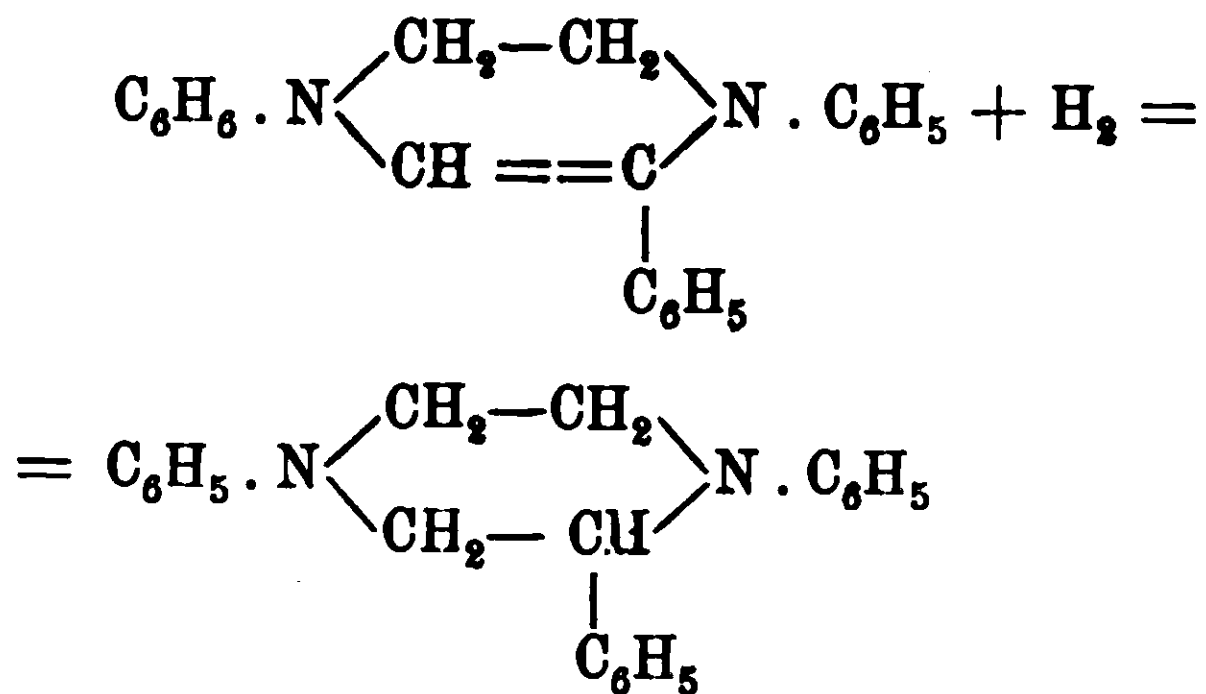
Gr. 0,1728 di sostanza diedero gr. 0,5313 di CO_2 e gr. 0,1095 di H_2O.

Gr. 0,1250 di sostanza, fornirono cc. 10,4 di azoto a 22°,5 ed alla pressione atmosferica di mm. 739,8.

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{22}N_2$
C %	83,85	84,07
H %	7,04	7,00
N %	9,27	8,91

I dati analitici corrispondono quindi a quelli richiesti dalla trifenilessaidropirazina $C_{22}H_{22}N_2$. La sua formazione è rappresentata dall'equazione seguente:

$$C_6H_5 . N\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH == \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} \diagup \end{matrix}N . C_6H_5 + H_2 =$$

$$= C_6H_5 . N\begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2- \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} \diagup \end{matrix}N . C_6H_5$$

si avrebbe cioè la difenilpiperazina in cui un atomo di idrogeno di un metilene è sostituito dal fenile.

La trifenilpiperazina, cristallizza in piccoli aghetti riuniti a ciuffo dall'alcool concentrato in cui si scioglie abbastanza facilmente. È pure solubile nei solventi ordinarii da cui si deposita cristallizzata. È insolubile in acqua.—La sua soluzione in benzina, etere, etere di petrolio offre ancora fluorescenza azzurra, ma meno intensa del composto tetraidrogenato.

Fonde costantemente alla temperatura di 101°-102°, in goccia limpida, fluorescente, che resta poi lungo tempo vischiosa.

Si scioglie negli acidi minerali, anche non molto concentrati, da cui per aggiunta d'acqua riprecipita bianca. Sciolta in acido cloridrico, precipita in giallo chiaro col cloruro di platino, in giallo ranciato col cloruro d'oro, in bianco col cloruro mercurico.

La sua soluzione alcoolica, trattata con soluzione alcoolica di acido picrico, lascia depositare col riposo un picrato fondente verso 173°-175°, in cristalli gialli, minuti, duri.

La trifenilpiperazina ha molta analogia colla base tetraidrogenata da cui deriva. In essa però è molto più accentuato il carattere basico. Ha perduto la proprietà riducente sui sali dei metalli pesanti, anzi con questi dà dei sali doppi ben definiti.

Cloroplatinato di trifenilpiperazina.— Preparai questo sale, trattando una soluzione di trifenilpiperazina in acido cloridrico, con una soluzione alcoolica di cloruro di platino. Per concentrazione si ottiene il cloroplatinato cristallizzato, di color giallo-scuro. Questo sale, lavato prima con un poco di alcool e poi con alcool ed etere fu essiccato completamente nel vuoto e sulla potassa e quindi analizzato.

Riscaldato a 100°-120°, non diminuì di peso.

Gr. 0,5856 di cloroplatinato così seccato, diedero gr. 0,1565 di platino metallico.

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{22}N_2, H_2PtCl_6$
Pt °/₀=	26,72	27,13

Il cloroplatinato di trifenilpiperazina $C_{22}H_{22}N_2 . H_2PtCl_6$, è una polvere giallo-bruna, costituita da minutissimi aghi.

Si decompone verse 220°. È insolubile in acqua, facilmente solubile in alcool concentrato, da cui si può avere cristallizzato; è insolubile in etere.

Azione del bromo sulla trifenilpiperazina. — La trifenilpiperazioa in soluzione eterea, trattata con bromo, sciolto pure in etere, dà immediatamente un precipitato bianco, costituito parte da un bromoderivàto libero, e parte da un bromidrato formatosi coll' acido bromidrico messo in libertà nella reazione.

Avendo fatto un saggio quantitativo con soluzione titolata di bromo in etere, constatai: 1° che in soluzione eterea a freddo, la trifenilpiperazina assorbe la quantità di bromo necessaria per dare un monobromoderivato; 2° che parte in soluzione, parte come bromidrato si trova una quantità di acido bromidrico, corrispondente alla metà del bromo impiegato, e che quindi per azione del bromo sulla trifenilpiperazina, non si forma un composto d' addizione, ma bensì di sostituzione.

Che nella riduzione con sodio ed alcool assoluto l' addizione di due atomi di idrogeno sia avvenuta nel nucleo pirazinico, sciogliendo il doppio legame esistente nella trifeniltetraidropirazina, e non in uno dei tre fenili, è resa probabilissima dalle seguenti considerazioni:

1° Somiglianza nell'aspetto fisico della trifenilpiperazina colla trifeniltetraidropirazina originaria.

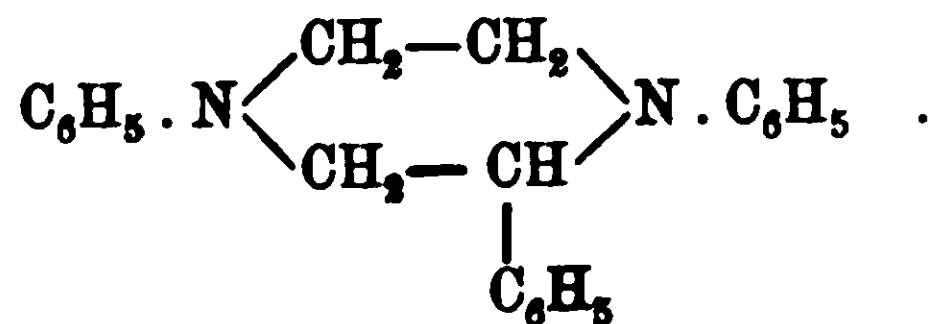
2° Accrescimento della potenza basica nel composto ridotto.

3° Scomparsa della proprietà riduttrice, probabilmente dovuta nella tetraidropirazina alla presenza del doppio legame fra i due atomi di carbonio del nucleo pirazinico.

4° Non formazione di un derivato bibromurato d'addizione.

Da queste osservazioni e da quanto dissi innanzi si deduce che il prodotto di riduzione della trifeniltetraidropirazina, sia veramente la trifenilessaidropirazina o trifenilpiperazina, rappresentata dallo schema seguente:

$$C_6H_5 . N \begin{matrix} \diagup CH_2 - CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 - \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{CH} \diagup \end{matrix} N . C_6H_5 .$$

Torino. R. Università. Laboratorio del Prof. Guareschi. Giugno 1892.

Basi polimetileniche della benzidina e dei suoi omologhi;

di U. SCHIFF.

(*Giunta il 10 ottobre 1892*).

Una soluzione alcoolica di benzidina, aggiunta di aldeide formica si rappiglia in una massa bianca, la quale, purificata, si presenta in piccoli cristalli, fusibili a 140-141°. Questo prodotto primario non fu analizzato. Probabilmente esso è costituito da una dimetilenbenzidina, analoga alla metilenanilina (anidroformaldeidanilina), che si forma in condizioni analoghe. Di maggiore interesse mi sembra essere un altro composto che prende nascimento da quel primo, se esso si scalda coll'acido cloridrico piuttosto concentrato. In tali condizioni si raggiunge ben presto una soluzione di color rosso-mattone, che depone aghetti rossi riuniti a fiocchi, che sono il cloridrato di una nuova base.

Per preparare quest'ultimo composto non fa bisogno di preparare il composto originale in istato di purezza. Basta di sciogliere la benzidina in un eccesso di acido cloridrico e di scaldare sino a che il cloridrato, poco solubile nell' acido freddo, si sia completamente ridisciolto, di aggiungere quindi dell'aldeide formica al 40 °/₀ e di mantenere il liquido alla temperatura di 70 a 80°. La soluzione si colora rapidamente in giallo, arancio e finalmente in rosso e non tarda a deporre grossi fiocchi rossi del nuovo cloridrato. Raccolto, lavato con acido cloridrico allungato e disseccato prima tra doppi di carta sugante e poi nell' essiccatore sopra acido solforico, il composto perde continuamente dell'acido. Tale perdita si manifesta con maggiore facilità, scaldando il composto con acqua, nella quale appena si scioglie. Può essere ricristallizzato da più grandi quantità di alcool acidulato di acido cloridrico e si depone allora in aggregati di piccolissimi aghetti. Anche questi, esposti all'aria, perdono dell'acido, così che il cloridrato non potrebbe essere ottenuto di composizione costante.

Il composto frescamente preparato, decomposto con soluzione calda di carbonato sodico, diede, colla titolazione secondo Volhard, 19,9 °/₀ come quantità massima di cloro. Lo stesso preparato diede poi dopo :

14 giorni conservato sopra acido solforico	15,9 % Cl
14 " " " potassa in pezzi	14,5 " Cl
Scaldato durante un'ora coll'acqua	2,5 " Cl

Due altre preparazioni, disseccate sopra acido solforico sino a peso quasi costante diedero:

15,43 e 14,29 % di cloro.

Un terzo preparato fu decomposto colla potassa decimo-normale, titolando poi la parte rimasta non satura. Si ebbe il 15,28 % di cloro. Il punto neutro doveva cercarsi mediante la carta di laccamuffa, essendo che la base, liberandosi dal cloridrato, assorbe completamente la laccamuffa aggiunta al liquido.

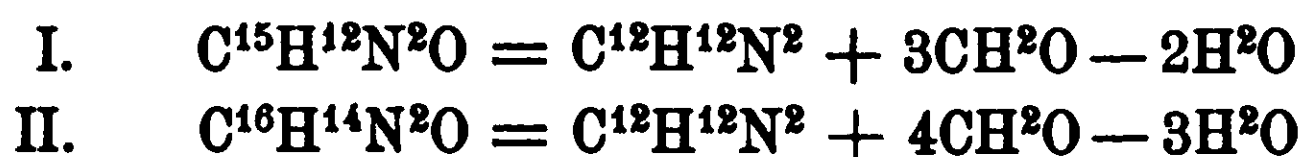
Il cloridrato rosso, perdendo l'acido nel riscaldamento coll'acqua, ingiallisce di più in più e finalmente non ritiene che pochissimo acido. La base pura può essere separata dal cloridrato polverizzato, trattandolo coil' ammoniaca, o meglio scaldandolo per mezz'ora con una soluzione allungata di carbonato sodico. Si presenta in forma di una polvere gialla, insolubile nell'acqua e nell' alcool a freddo. Si scioglie poco anche nell' alcool bollente e si depone col raffreddamento in isquamettine di color pagliarino. A più elevata temperatura si scompone senza fondere. Nell'ebollizione coll' acqua cede lentamente dell' aldeide formica. Cogli acidi torna a formare i sali rossi.

Le analisi condussero ai seguenti resultati:

gr. 0,2105 danno 0,5975 CO^2 = 0,1630 C.
" 0,1178 H^2O = 0,0131 H.
gr. 0,2520 " 0,7103 CO^2 = 0,1937 C.
" 0,1338 H^2O = 0,0148 H.
gr. 0,3127 " cc. 29,4 azoto secco a 12° e 755,5 mm.
=cc. 28 corr. = gr. 0,0352 N.
gr. 0,2901 " cc. 26 azoto secco a 14° e 754,5 mm.
=cc. 24,6 corr. = gr. 0,0309 N.

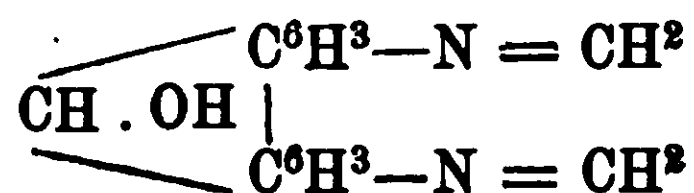
	I.	II.	III.	IV.	per cento
Carbonio	77,40	76,90	—	—	"
Idrogeno	6,20	5,90	—	—	"
Azoto	—	—	11,22	10,65	"

Perciò la base rinchiude ancora dell' ossigeno. Alle analisi corrispondono come valori più prossimi le seguenti due formolo:

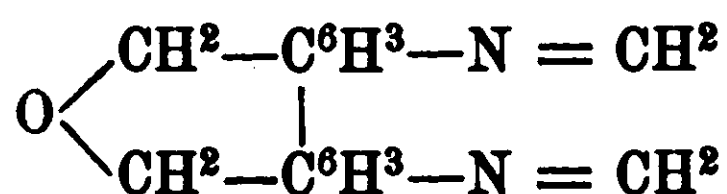
$$\text{I.} \quad C^{15}H^{12}N^2O = C^{12}H^{12}N^2 + 3CH^2O - 2H^2O$$
$$\text{II.} \quad C^{16}H^{14}N^2O = C^{12}H^{12}N^2 + 4CH^2O - 3H^2O$$

Per queste due formolo si hanno i seguenti valori centesimali:

	I.	II.
Carbonio	76,30	76,80
Idrogeno	5,10	5,60
Azoto	11,80	11,20
Ossigeno	6,80	6,20

A seconda della formola I la base potrebbe essere costituita da un derivato formaldeidico della dimetilenbenzidina (forse ossidimetilendiamidofluorene):

$$CH.OH \left< \begin{array}{l} C^6H^3-N = CH^2 \\ | \\ C^6H^3-N = CH^2 \end{array} \right.$$

Il modo di formazione sarebbe allora analogo a quello del diamidodifenilmetane, colla differenza che il residuo della formaldeide quì non può innestarsi in posizione *para*, essendo questa posizione già occupata dalla riunione stessa dei due residui fenici nella benzidina.

I resultati analitici corrispondono meglio alla formola II. Ad una base tetrametilenica potrebbe essere assegnata la costituzione

$$O \left< \begin{array}{l} CH^2-C^6H^3-N = CH^2 \\ \qquad\quad | \\ CH^2-C^6H^3-N = CH^2 \end{array} \right.$$

I metileni che nella prolungata ebollizione coll' acqua cedono lentamente dell'aldeide formica sono evidentemente quelli ammessi legati all' azoto. I metileni legati ai nuclei benzenici invece sono stabili come quello del difenilmetane.

Se la base si combina in origine con 2HCl, il cloridrato esigerebbe il 21,9 $^0/_0$ di cloro. Questo sale cede dell'acido, prima rapi-

damente, poi più a rilento e la perdita si fa lentissima, quando il sale rinchiude ancora 1 $^1/_3$ HCl.

Calcolato 15,9 trovato 14,3 al 15,9 $^0/_0$ di cloro.

Ad un monocloridrato corrisponderebbe il 12,4 $^0/_0$ di cloro.

Facendo agire sul cloridrato rosso finamente polverizzato una soluzione non troppo allungata e fredda di cloruro platinico, scaldando soltanto alla fine per mezz'ora a 50-60^0, il sale, benchè non sciolto, si trasforma completamente in cloroplatinato, polvere pesante di color arancio, la quale una seconda volta digerita colla soluzione platinica, non si fa più ricca di platino.

Gr. 0,6663 disseccati verso 100^0 diedero gr. 0,1429 Pt = 21,45 $^0/_0$; la formola $2(C^{16}H^{14}N^2O)H^2PtCl^6$ richiede 21,38 $^0/_0$ di Pt; il cloroplatinato della formola I richiede 22,07 $^0/_0$ di Pt.

Delle due formolo date, tra le quali per ora non posso peranco decidere, quella I sta in relazione col diamidofluorene, la II col diamidofenantrene. Continuando questo lavoro vedrò se si può arrivare ad uno di questi due composti.

Metilentolidina.

La soluzione cloridrica del cloridrato di tolidina (fus. a 129^0) scaldata colla formaldeide, dà parimente un cloridrato fioccoso di color rosso più pallido ed un poco più solubile nell'alcool. Disseccato sopra acido solforico diede in sulle prime il 13,75 $^0/_0$ di cloro, dopo purificazione dall' alcool il 12,04 $^0/_0$, e più volte trattato coll'alcool caldo, la quantità di cloro si ridusse al solo 9 p. c..

La base separata mediante riscaldamento col carbonato sodico è di color giallo alquanto più scuro. Brucia difficilmente e nelle prime analisi non si ebbe che 76,2-76,8 $^0/_0$ di carbonio e 6,8-6,5 $^0/_0$ d' idrogeno. Nella combustione coli' ossido di rame in polvere si raggiunse al massimo :

77,60 $^0/_0$ C e 6,76 $^0/_0$ H

corrispondente sensibilmente alla formola

$$C^{18}H^{18}N^2O = C^{14}H^{16}N^2 + 4CH^2O - 3H^2O$$

che richiede

$$77,7\ \%\ C \quad e \quad 6,5\ \%\ H$$

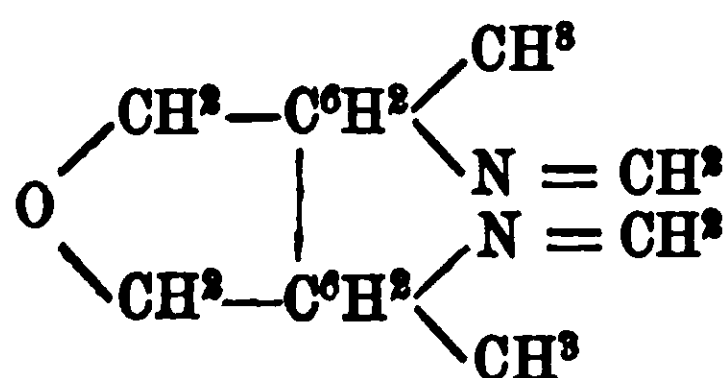
La formola

$$C^{17}H^{16}N^{2}O = C^{14}H^{18}N^{2} + 3CH^{2}O - 2H^{2}O$$

richiede

$$77,27\ \%\ C \quad e \quad 6,06\ \%\ H$$

Alla prima formola potrebbe assegnarsi la costituzione:

```
                        CH³
         CH²—C⁶H²<
       /      |        N = CH²
     O        |        N = CH²
       \      |      /
         CH²—C⁶H²<
                        CH³
```

Nella digestione col cloruro platinico a caldo si ha tosto riduzione di platino; ma a freddo si forma un cloroplatinato che si mantiene inalterato, tanto che il liquido soprastante rinchiude ancora del cloruro platinico. Se nel lavaggio il liquido si fa acquoso, allora principia la riduzione di platino ed il sale di colore arancio-chiaro assume colore più scuro e finalmente annerisce. Mi toccava perciò molte volte a preparare questo sale; le ultime tre preparazioni diedero:

$$22,25-22,50-22,70\ \%\ Pt$$

mentre che si calcola per

$$2(C^{18}H^{18}N^{2}O)H^{2}PtCl^{6} \quad 20,15\ \%$$
$$2(C^{17}H^{16}N^{2}O)H^{2}PtCl^{6} \quad 20,74\ \%$$

L'eccesso si spiega col fatto, che si doveva comprimere ed asciugare il cloroplatinato ancora imbevuto di soluzione allungata di cloruro platinico.

L' anilide dell' acido gallico;

di U. SCHIFF.

(*Giunta il 10 ottobre 1892*).

A seconda di una nota di P. Cazeneuve, pubblicata pochi mesi or sono, l' acido gallico scaldato dai 120° ai 180° col doppio suo peso di anilina, dà luogo alla formazione di quantità abbondante di pirogallol (1). Questa nota mi ricorda sperienze, di cui ho fatto cenno già dieci anni addietro, ma sulle quali in questo frattempo non sono più tornato. In una prima nota sull'amido gallica (2) fu detto che l' anilina, scaldata coll' acido digallico, fa nascere una sostanza cristallina bruna, che rinchiude la gallanilide allo stato impuro. In questa via non sono allora riuscito a preparare la gallanilide pura, come non vi sono giunto coll'azione diretta dell'anilina sull'acido gallico.

Qualche anno fa invitai il signor P. Malfatti a tentare se non si potesse arrivare alla gallanilide per mezzo del metodo adoperato nella preparazione della gallamide, l' azione cioè del polisolfito di anilina sull' acido digallico.

Gallanilide.

Stando a dati miei antichi sulla preparazione di solfiti di anilina anidro ed idratato (3), gr. 20 di anilina, sospesi in gr. 150 di acqua furono saturati con gas solforoso. Il polisolfito si depone in parte in forma di scagliette splendenti. Senza separarle si aggiungono gr. 25 di acido tannico e si scalda durante 12 ore tra 90° e 120°, servendosi del piccolo digestore di bronzo da me descritto (4). Il vaso di vetro rinchiude allora un liquido giallo ed una discreta

(1) P. Cazeneuve. Comp. rend. **114**, p. 1485, ove dà come nuovo il punto di fusione 130-132° per il pirogallol; ma questo punto di fusione fu già stabilito da C. Etti nel 1878 (Berichte XI, p. 1882).

(2) U. Schiff ed E. Pons. Gazz. chim. XIII, p. 90 (1883).
" " XV, p. 177.

(3) U. Schiff. Ann. der Chemie **140**, p. 126 (1866).

(4) U. Schiff. Chemiker Zeitung XIV, p. 1407 (1890).

quantità di una polvere cristallina gialla. Cristallizzata più volte da acqua solforosa, la polvere si trasforma in isquame splendenti ed incolori, che rinchiudono ancora una piccola quantità di acido gallico. Per estrarre questo, i cristalli finamente polverizzati vengono trattati con soluzione allungata e fredda di carbonato ammonico, avendo cura che il matraccio sia quasi completamente riempito del liquido, per evitare ossidazioni per mezzo dell' ossigeno atmosferico e colorazione della massa. Dopo pochi minuti di agitazione si filtra rapidamente e si cristallizza subito da acqua solforosa. I cristalli in tale modo ottenuti rappresentano una gallanilide idratata:

$$C^6H^2(OH)^3 . CO . NH . C^6H^5 + H^2O$$

gr. 0,2095 danno 0,4548 CO^2 = 0,12404 C.
„ 0,0980 H^2O = 0,01089 H.
gr. 0,5975 perdono a 100° gr. 0,0420 H^2O.
gr. 0,4765 „ „ gr. 0,0340 H^2O.

	calcolato	trovato	
Carbonio	59,31	59,21	per cento
Idrogeno	5,00	5,20	„
Acqua	6,85	7,03-7,14	„

La sostanza disidratata condusse ai seguenti resultati analitici:
gr. 0,2045 danno 0,4745 CO^2 = 0,1294 C.
„ 0,0835 H^2O = 0,0092 H.
gr. 0,4616 danno cc. 21 azoto secco a 10°,5 e 766 mm.
=cc. 20,4 corr. = gr. 0,0256 N.
gr. 0,3410 danno cc. 15,8 azoto secco a 10° e 748 mm.
=cc. 15 corr. = gr. 0,0188 N.

	calcolato	trovato	
Carbonio	63,67	63,27	per cento
Idrogeno	4,48	4,49	„
Azoto	5,70	5,53-5,50	„

La gallanilide idratata si presenta in forma di grosse squame incolore e splendenti, od in aggregati di aghi piatti, che fondono a 207°.

È quasi insolubile nell' acqua fredda, discretamente solubile nvece a caldo; si scioglie molto bene nell'alcool e nell'acido acetico. Cogli alcali si ha la colorazione rossa, come la danno anche altri composti gallici. Col cloruro ferrico si colora in azzurro verdastro, che passa in violetto quando si allunga il liquido coll'acqua fontana, leggerissimamente alcalina.

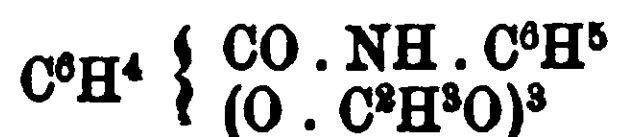
Triacetilgallanilide.

Coll' anidride acetica l' acetilazione della gallanilide anidra ha luogo già a freddo, ma incompletamente. Meglio si scioglie la gallanilide anidra in 3 a 4 volte il suo peso di anidride acetica scaldando leggermente e per breve tempo. La soluzione appena giallastra, posta in un cristallizzatojo largo tale che il fondo è ricoperto per pochi millimetri d' altezza, viene fatta evaporare a temperatura media sino a consistenza sciropposa. La massa sciropposa, coperta di acqua più volte rinnuovata si trasforma a poco a poco in sostanza porcellanacea, che si dissecca nel vuoto sopra acido solforico, per eliminare l' ultima traccia di acido acetico. Finalmente si fa più volte cristallizzare dall' alcool caldo al 20 % e si decanta ogni qual volta da una sostanza resinosa, che si depone sul principio. Senza queste precauzioni egli è difficile ottenere il composto ben cristallizzato.

La quantità di acetile entrata fu determinata direttamente trattando delle quantità pesate di gallanilide più volte con piccole quantità di anidride acetica ed evaporando sotto 100° sino a peso quasi costante [1]:

gr. 1,047 diedero gr. 1,558 di composto acetilato = 149 %
gr. 1,062 „ gr. 1,593 „ „ = 150 %

Nella formazione di triacetilgallanilide da 100 parti di anilide dovrebbero essere ottenute parti 151,4 di composto acetilato. La composizione corrisponde dunque sensibilmente alla formola:

$$C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} CO . NH . C^6H^5 \\ (O . C^2H^3O)^3 \end{array} \right.$$

[1] Su tale modo di determinazione di acetile si confronti una mia osservazione Gazz. chim. XIX, p. 302.

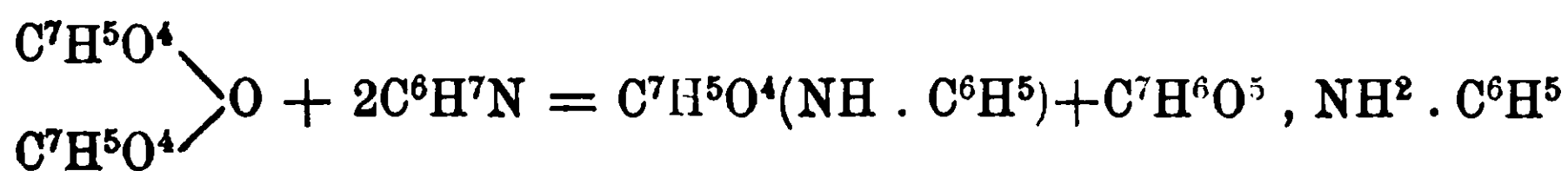
Verso la fine dell' operazione sublima una piccola quantità di una sostanza cristallizzata in aghi incolori, fusibili a 112° e che sembrano essere acetanilide. La perdita del 1-2 % deve essere attribuita a questo sublimato. Dalla triacetilgallanilide mantenuta fusa anche per poco tempo si ricava difficilmente un composto ben cristallizzato.

La triacetilgallanilide pura cristallizza in aghetti concentricamente aggruppati, che fondono a 101-102°. Già piccolissime quantità d'impurezze abbassano il punto di fusione sotto 95°; quantità alquanto più notevoli impediscono la cristallizzazione. È molto solubile nell'alcool, nell'etere e nell' acido acetico, assai poco nell' acqua calda. La soluzione acquosa non dà più colorazione col cloruro ferrico.

Gallato di anilina.

Nella nota testè citata Cazeneuve lascia indeciso se si forma del gallato di anilina, quando l'acido gallico si scalda coll' anilina dai 120° ai 180°. La salificazione della base, del resto, non può essere messa in dubbio ed essa ha luogo di fatti, ma ho trovato che il sale, formato a più bassa temperatura, comincia a dissociarsi verso 170°. Il sale viene facilmente ottenuto, scaldando a bagno maria 10 parti di acido gallico con 6 parti di anilina e facendo poi cristallizzare dall' alcool o dall' acqua. Meglio si sciolgono le dette quantità in 200 parti di acqua calda e si fa lentamente raffreddare. Si depongono grossi cristalli di color giallo verdastro, colorati in pagliarino anche dopo parecchie cristallizzazioni; il sale perfettamente puro sarà incoloro. Si decompone lentamente, perdendo anilina, già nella prolungata ebollizione della sua soluzione acquosa. Il sale fonde a 168° e si scinde nei suoi costituenti.

Gallato di anilina si forma pure nella preparazione testè descritta della gallanilide per mezzo dell'acido digallico e la decomposizione di questo può essere espressa nella equazione:

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O^4 \\ C^7H^5O^4 \end{matrix}\right> O + 2C^6H^7N = C^7H^5O^4(NH \, . \, C^6H^5) + C^7H^6O^5 \, , \, NH^2 \, . \, C^6H^5$$

Ac. digallico — anilina — gallanilide — gallato di anilina

L'acido solforoso sdoppia una parte del gallato e l'acido gallico liberato è appunto quello che si trova frammescolato alla gallanilide.

Il gallato di anilina fuso al di sopra di 170° non è più altro che una soluzione di acido gallico nell'anilina ed in questa forma l'acido cede facilmente dell' acido carbonico e passa in pirogallol. Il fatto che il sale si trova dissociato a questa temperatura e che l' eliminazione di acido carbonico ha luogo prima che i prodotti della dissociazione possono di nuovo agire fra di loro, spiega perchè la gallanilide non può essere ottenuta direttamente fondendo l'acido gallico coll'anilina.

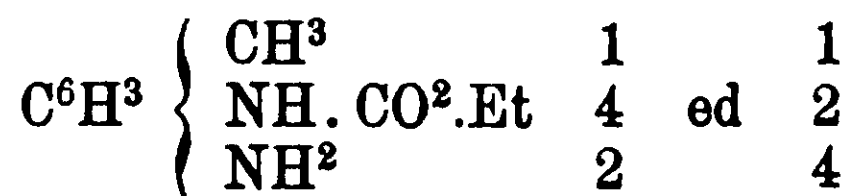
Terminando esprimo i miei ringraziamenti al mio ajuto P. Malfatti, il quale con molta cura mi ha assistito negli sperimenti in questa nota esposti.

Intorno all' amidotoliluretane;

di U. SCHIFF.

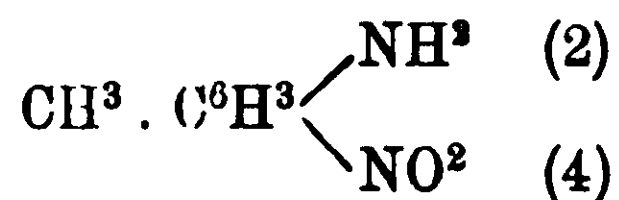
(*Giunta il 10 ottobre 1892*).

In una memoria sugli acidi amido- ed uretano-tolilossamici ([1]) fra molti altri composti furono descritti anche due amidotoliluretani isomerici, cioè :

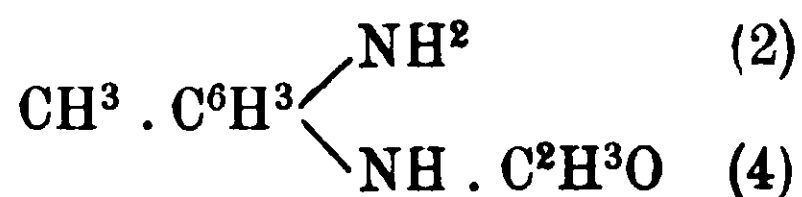
$$C^6H^3 \left\{ \begin{array}{llll} CH^3 & 1 & & 1 \\ NH.CO^2.Et & 4 & \text{ed} & 2 \\ NH^2 & 2 & & 4 \end{array} \right.$$

Il primo si forma, accanto a toluilendiuretane, nell' azione dell'etere clorocarbonico sulla toluilendiamina ordinaria

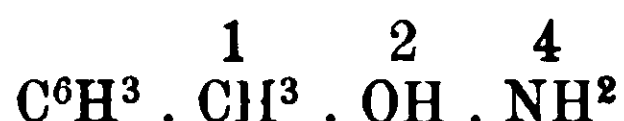
$$(CH^3 . NH^2 . NH^2 = 1,\ 2,\ 4)\ ;$$

il secondo fu ottenuto in seguito ad una serie di trasformazioni, partendo dalla paranitrotoluidina

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{array}{l} \diagup NH^2 \quad (2) \\ \diagdown NO^2 \quad (4) \end{array}$$

([1]) U. Schiff ed A. Vanni. Gazz. chim. XXI, p. 409.

Nella detta memoria arrivo fra altri resultati anche alla conclusione, che un gruppo acido, introdotto nella toluilendiamina suddetta, agisce prima sostituendo un atomo d'idrogeno di quell'NH^2, che si trova in posizione *para* rispetto al CH^3. A seconda di questa conclusione l'acetilotoluilendiamina, preparata da Tiemann (1) coll'azione dell' acido acetico sulla diamina, dovrebbe avere la costituzione

$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (2) \\ NH . C^2H^3O & (4) \end{cases}$$

Tale costituzione trova conferma in un lavoro di Wallach (2), il quale preparò questo composto acetico, partendo dalla corrispondente nitroacetotoluide, riducendola col ferro e l'acido acetico, come pure nella trasformazione del composto acetico in amidocresolo

$$C^6H^3 . \overset{1}{CH^3} . \overset{2}{OH} . \overset{4}{NH^2}$$

per mezzo della disazotazione.

Wallach ritiene che la riduzione della nitroacetotoluide sia un buon metodo di preparazione della corrispondente acetotoluilendiamina. Secondo le mie esperienze questo metodo è piuttosto lungo e dà un prodotto di difficile purificazione. Non vedo perchè si debba rinunziare al metodo diretto di preparazione, facendo agire l'acido acetico sulla toluilendiamina, se si possono trovare le condizioni per raggiungere una rendita piuttosto grande di composto monoacetilico, riducendo nel tempo stesso ad un minimo la formazione di quello diacetilico.

Ho studiato tali condizioni coll'ajuto del signor A. Ostrogovich. I migliori resultati si ottennero

con toluilendiamina	gr. 30 =	mol. 1
sciolti in acido acetico	„ 25 =	„ 1 $^2/_3$
coll'aggiunta di acqua	„ 6 =	„ 1 $^1/_3$

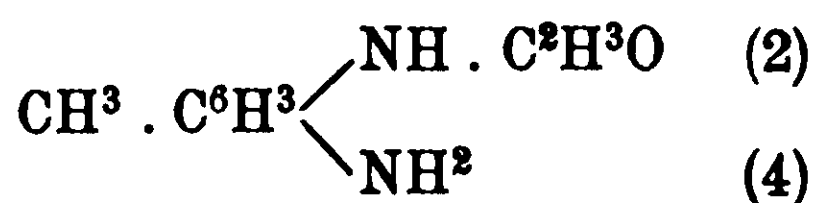
Si fa bollire a ricadere per 6 a 7 ore. Col raffreddamento tutto

(1) Tiemann. Berichte III, p. 221 (1870).

(2) Wallach. Ann. d. chem. 234, p. 354 (1886).—Berichte XV, p. 2833.

si rappiglia in un denso sciroppo, il quale dentro 12 a 20 ore si rassoda in un ammasso di cristalli. Soltanto allora si scioglie nella più piccola quantità di acqua calda e si fa più volte cristallizzare dalla medesima. Nelle operazioni ben riuscite si ricava in questa maniera sino al 87 $^0/_0$ della quantità teorica in monoacetiltoluilendiamina. Nelle ultime acque madri si trova toluilendiamina non trasformata e sembra come se quest' eccesso di base proteggesse il composto monoacetilico da ulteriore acetilazione. Di fatti il prodotto della reazione rinchiude assai poco (verso il 2 $^0/_0$) di composto diacetilieo, che si può separare dalla toluilendiamina per mezzo di molte cristallizzazioni frazionate.

La monoacetiltoluilendiamina isomerica

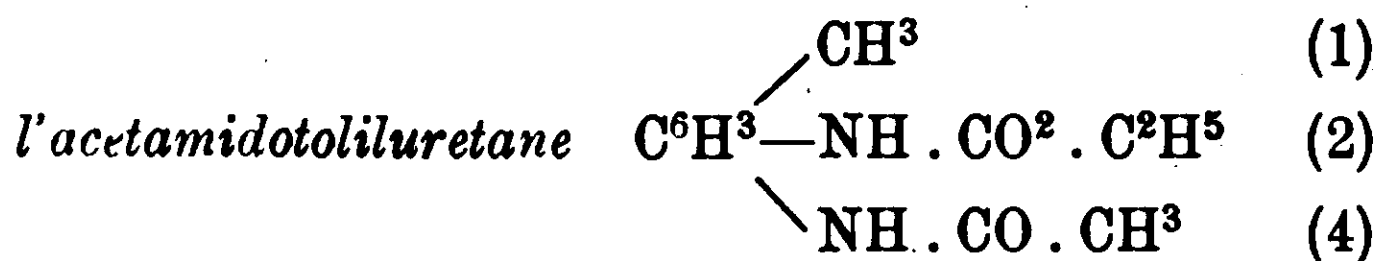
$$CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . C^2H^3O & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$$

fu anch' essa preparata dal Wallach (l. c.), partendo dalla nitroacetotoluide corrispondente. Si distingue dal composto isomerico già col punto di fusione molto più basso, cioè 140^0. — Volli provare se forse, cambiando metodo, non si potesse direttamente arrivare a questo composto. Provai la fusione della base con un poco più della metà di acetamide. La mescolanza si liquefà verso 70^0, comincia a sviluppare ammoniaca verso 110^0 e per terminare la reazione bisogna lentamente alzare la temperatura nello spazio di 4 a 5 ore sino a 160 a 170^0. Anche in questo modo l'acetile entra *soltanto* nella NH^2 che occupa il posto *para* ed anche questa operazione è un buon metodo di preparazione del composto monoacetilato. Nella cristallizzazione dall' acqua si ebbe subito il composto molto bene cristallizzato. Nelle ultime acque madri si trova base non trasformata, ma non si poteva riscontrare il composto isomerico e si ebbero soltanto tracce del composto diacetilico. In tutte queste prove la lavorazione del prodotto fu spinta sino in fondo e le cristallizzazioni frazionate e le separazioni per mezzo dell'acido cloridrico furono eseguite dallo stesso signor Ostrogovich con zelo veramente lodevole.

La para-acetiltoluilendiamina cristallizza in aghi lunghi dai 4 ai 5 centimetri, o anche in prismi meno lunghi, ma assai bene formati. Più volte cristallizzata dall'acqua fonde a 161^0,5 se tutta

la colonna termometrica si trova nel liquido che serve da bagno. Tiemann trovò 158-159°, Wallach 159-160°.

Acetamidotoliluretane.

Per ogni operazione si serva di non più di 30 grammi del composto monoacetico suddetto; si sospenda nel decuplo peso di etere anidro ([1]) e per ogni 10 gr. del primo si aggiungano 3 cc. di etere clorocarbonico. Si agiti la mescolanza ogni tanto, sino a che dopo un' ora e mezzo o due tutto si sia rappigliato in una poltiglia di cristalli bianchi, che riempie tutto il liquido. Scaldando leggermente a ricadere l'operazione è terminata già dopo 40 a 50 minuti, ma in questo caso la massa ingiallisce leggermente. Si distilla l'etere a bagno maria sino a perfetta secchezza e si tratta con acqua leggermente acidulata di acido cloridrico per estrarre il cloridrato di acetilotoluilenamina dalla parte insolubile, che costituisce

$$l'acetamidotoliluretane\quad C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH.CO^2.C^2H^5 & (2) \\ NH.CO.CH^3 & (4) \end{cases}$$

Si scioglie facilmente nell' alcool, poco nell' acqua fredda. Dall' alcool molto allungato (7 acqua e 1 alcool) cristallizza in aghi lunghi, incolori, setacei, che fondono dopo più cristallizzazioni a 182-182°,5 con tutta la colonna termometrica riscaldata. La sostanza meno pura fonde già a 170°.

Le analisi diedero i seguenti risultati :

Seconda cristallizzazione :

gr. 0,2202 danno 0,4942 CO^2 = 0,1348 C.
" 0,1374 H^2O = 0,01526 H.

Ultima cristallizzazione :

gr. 0,2426 danno 0,5419 CO^2 = 0,1478 C.
" 0,1526 H^2O = 0,01695 H.

([1]) Etere di 0,721 scaldato a ricadere e poi distillato con un per cento di etere clorocarbonico.

	trovato		calcolato
	I.	II.	
Carbonio	61,25	60,93	61,02
Idrogeno	6,93	6,98	6,78

Per maggiore conferma preparai il derivato acetilico dell'amidotoliluretane, ottenuto per successiva trasformazione della paranitrotoluidina [1] $\overset{1}{C^6H^3} . \overset{2}{CH^3} . \overset{4}{NH^2} . NO^2$, trattando quest' uretane coll'anidride acetica e facendo più volte cristallizzare il prodotto, il quale mostra il punto di fusione 181° e cristallizza nello stesso modo.

Amidotoliluretane.

In ricerche anteriori ho fatto vedere, che l'etocarbossile (—CO.OEt) dell'etere clorocarbonico, introdotto in uno delle NH^2 della toluilendiamina, in modo da costituire un gruppo uretanico, si dimostra poi abbastanza inattaccabile ai reattivi nei limiti normali di temperatura e di pressione. Non si trasforma in gruppo uramidico (—NH . CO . NH^2) coll' ammoniaca anche concentrata e resiste ai tentativi di saponificazione cogli alcali e coll' acido cloridrico. Si poteva perciò sperare di poter eliminare l' acetile dell' acetamidotoliluretane in condizioni tali da lasciare intatto il gruppo uretanico, per giungere in un modo semplice al cloridrato dell'amidotoliluretane $CH^3 . C^6H^3 \begin{cases} NH . CO^2Et & (2) \\ NH^2 , HCl & (4) \end{cases}$. Ed in questo si riesce difatti con somma facilità.

L' acido cloridrico concentrato e quasi bollente, allungato della metà del volume di acqua (acido di circa 25 $^0/_0$ di HCl) scioglie con grande facilità il composto acetilato, che vi si mette a poco per volta, e col raffreddamento non se ne separa più nulla. Il liquido rinchiude acido acetico ed il cloridrato dell' amidotoliluretane (1, 2, 4), che si precipita dalla soluzione concentrata per aggiunta di carbonato sodico polverizzato. La parte rimasta in soluzione viene estratta agitandola tre volte coll'etere.

(1) V. Gazz. chim. XXI, pag. 425.

Nelle anteriori mie ricerche, partendo dalla paranitrotoluidina, ricavai con un metodo molto laborioso una piccola rendita in prodotto di difficile purificazione, ma mi toccava servirmi di quel metodo, perchè con esso era dimostrata la costituzione del composto. Il metodo ora descritto, che riposa appunto sui resultati di quelle ricerche anteriori, conduce facilmente anche a grandi quantità di un prodotto subito ben cristallizzato e di facile purificazione.

Per il preparato ottenuto dalla nitrotoluidina e probabilmente non ancora purissimo, trovai il punto di fusione 91°, quasi eguale a quello pel composto isomerico $CH^3 . C^6H^3 \langle \begin{matrix} NH^2 & (2) \\ NH . CO^2Et & (4) \end{matrix}$ che si forma direttamente coll' azione dell' etere clorocarbonico sulla toluilendiamina. Anche il composto ora ottenuto e cristallizzato una sola volta, mostrò il punto di fusione 91°, ma dopo 4 a 5 cristallizzazioni dall'acqua bollente il punto di fusione si alza a 95°, ove rimane costante. Nella cristallizzazione dall' acqua bollente è da por mente a ciò che il composto è un poco volatile coi vapori acquei.

Il Dott. Bartalini è occupato dello studio cristallografico degli amidotoliluretani isomerici. Intanto egli mi fa gentilmente sapere, che i cristalli del composto $C^6H^3 . \overset{1}{CH^3} . \overset{4}{NH^2} . \overset{2}{NH . CO^2Et}$ sono trimetrici colle faccette predominanti (110) e (01i) e colla proporzione

$$a : b : c = 0,673 : 1 : 0,498.$$

Dati cristallografici più estesi saranno comunicati più tardi colla continuazione di queste ricerche.

A proposito di un recente libro sulla stereochimica;

di E. PATERNÒ.

Il signor Besrjedka ha recentemente pubblicato ad Odessa un *Saggio storico sullo sviluppo della stereochimica*, nel quale a p. 3 citando un mio lavoro così dice: " Paternò lavorando sul penta-

" cloroetane provò che la sostanza C_2HCl_5, preparata in tre modi
" diversi, ha la medesima struttura: da questo fatto (nel 1869)
" egli dedusse, e ciò, si comprende, *del tutto erroneamente*, di aver
" da fare con un caso d'isomeria più delicato nello spazio, ma egli
" aveva fra le mani unico composto. Però questa conclusione *er-*
" *ronea* lo condusse a considerazioni straordinariamente interessanti
" per la loro arditezza e novità. Senza entrare nell'esame minuto
" del ragionamento del Paternò, ci limitiamo ad osservare che
" qui per la prima volta troviamo nettamente espressa l'ipotesi
" sulla configurazione tetraedrica della molecola, la quale dopo
" soli cinque anni servì di base alla teoria di Van't Hoff e
" Le Bel ".

Ora, pur ringraziando il signor Besrjedka del ricordo molto lusinghiero che fa del mio modesto lavoro, mi preme di osservare che l'errore che egli mi attribuisce non è punto vero, ed evidentemente proviene da una lettura incompleta o inesatta della mia Memoria, pubblicata nel 1869 nel *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* di Palermo. Ecco invero quello ch'io dissi, dopo aver sostenuto che *non esistevano* isomeri della formola C_2HCl_5. " Que-
" sto risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno dei
" principii fondamentali della teoria della costituzione dei compo-
" sti organici, basata sull'atomicità degli elementi ed in particolar
" modo sulla nozione della tetratomicità del carbonio, è quello che
" le quattro valenze dell' atomo del carbonio hanno funzioni chi-
" miche identiche, cosicchè non è possibile che l' esistenza di un
" solo cloruro di metile, di un solo alcool metilico ecc. ecc.. Ora
" l'esistenza di isomeri per composti della formola C_2HCl_5 non può
" spiegarsi senza rinunziare all'idea della equivalenza delle quattro
" affinità dell'atomo del carbonio. E questo era il solo esempio fi-
" nora conosciuto che si opponesse a tale idea generalmente adot-
" tata; giacchè *tre isomeri* $C_2H_4Br_2$, posto che realmente esistono,
" *si spiegano facilmente*, senza bisogno di ammettere una differenza
" fra le quattro affinità dell' atomo del carbonio come crede Bu-
" tlerow, quando si suppongono le quattro valenze dell'atomo del
" carbonio disposte nel senso dei quattro angoli del tetraedro re-
" golare; allora la prima modificazione avrebbe i due atomi di
" bromo (o altro gruppo monovalente qualsiasi) connessi allo stesso
" atomo di carbonio; mentre nelle due altre modificazioni ciascuno

" dei due atomi di bromo sarebbe legato con un atomo di carbonio diverso, con la differenza che in uno dei casi i due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no ". È dunque più che evidente che le mie considerazioni non furono fondate sulla possibilità dell'esistenza di più isomeri C_2HX_5, il che sarebbe stato erroneo, ma sulla possibilità dell'esistenza di tre isomeri $C_2H_4X_2$.

Sulla dibenziltiourea asimmetrica;

di G. MAZZARON.

(*Giunta il 28 novembre 1892*).

Paternò e Spica nel 1875 [1] seguendo il classico processo di Wöhler, prepararono dal rodanato potassico col cloridrato di dibenzilammina una sostanza, che descrissero col nome di *dibenziltiourea asimmetrica.*

Il processo fu messo in pratica ulteriormente da Ph. de Clermont [2] per la preparazione della feniltiourea; dal Gebhardt [3] per la preparazione di varie tiouree aromatiche e miste e da altri ancora. Spica e Carrara, in una nota sopra alcuni composti tiazolici [4], ebbero occasione di ottenere in modo analogo con cloridrati di ammine secondarie vari composti, che ritennero pure come derivati disostituiti asimmetrici della tiourea.

Salkowski però nel 1891 [5], in una nota sulle tiouree, osserva che la dibenziltiourea simmetrica di Strakosch non fonde a 114° ma a 148°, e che le tiouree monobenzilica e dibenzilica asimmetrica di Paternò e Spica non sarebbero altro rispettivamente che il rodanato di monobenzil- o dibenzilammina. Egli, per altro, in quella nota descrive da una parte il rodanato di benzilammina come fusibile a 95° e la monobenziltiourea come fusibile a 164°,

(1) Gazz. chim. t. V, p. 388.
(2) Compt. rend. t. 82, 1876, p. 512.
(3) Berl. Ber. t. 17, p. 2094
(4) Atti del R. Ist. Veneto, serie VII, t. II, p. 215.
(5) Berl. Ber. t. 24, p. 2724.

mentre la sostanza descritta da Paternò e Spica come monobenziltiourea fonde a 101; e d'altra parte descrive il rodanato di dibenzilammina come fusibile a 164-165° o la dibenziltiourea come fusibile a 141°, mentre la sostanza descritta da Paternò e Spica come dibenziltiourea asimmetrica fonde a 156-157°.

Si comprende bene, da quanto sopra è scritto, che il Salkowski non solamente ammette che i composti descritti da Paternò e Spica come tiouree sostituite siano invece gli isomeri rodanati, ma fa giudicare inesatte le ossservazioni, che questi ultimi autori fecero intorno ai punti di fusione e ad altri caratteri delle sostanze, che ebbero in mano.

Siccome per alcune esperienze intraprese in questo laboratorio dal Dott. Marchesini occorrevano delle tiouree disostituite asimmetriche, e d'altra parte il Salkowski nella nota sopramenzionata non dà alcuna prova sicura per dimostrare che i composti da lui descritti come rodanato di dibenzilammina e dibenziltiourea siano realmente tali, ed oltre a ciò mi pareva insufficiente una sola determinazione di solfo, come la dà Salkowski, per decidere della composizione della sostanza descritta, ho creduto opportuno di preparare per altra via la dibenziltiourea asimmetrica, e di ripetere le esperienze di Salkowski relativamente ai composti dibenzilici, per conoscere se realmente la ragione stesse per il detto autore, e quanto di inesatto ci fosse nelle osservazioni di Paternò e Spica.

Azione del tiofosgene sopra la dibenzilammina (1).

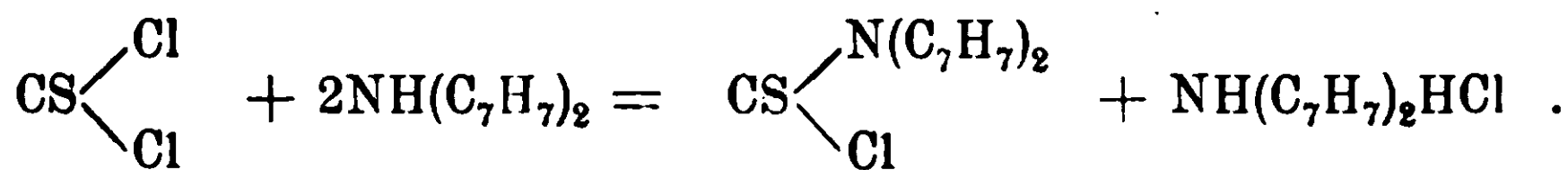
Quantità equimolecolari di *tiofosgene* e di dibenzilammina furono sciolte nella benzina pura e quindi mescolate; avvenne reazione con svolgimento di calore e precipitazione di una sostanza bianca cristallina.

Dopo alcune ore di riposo si raccolse il precipitato su filtro, si

(1) L'azione del tiofosgene sulle ammine secondarie venne studiata nel 1887 e 1888 da Billeter (Berl. Ber. XX, 1629), Billeter e Strohl (Berl. Ber. XXI, 103) e da Bergreen (Berl. Ber. XX. 1965, e XXI, 337). Però, mentre vennero ottenuti dai detti sperimentatori varî clorurî tiocarbammici disostituiti e varie tiouree tetrasostituite non fu da alcuno sui detti cloruri fatta agire l'ammoniaca per ottenere tiouree disostituite asimmetriche.

lavò con benzina e la soluzione filtrata venne prima evaporata a b. m. e poi nel vuoto.

Si ottenne così una sostanza in massa cristallina a struttura radiata, che compressa replicate volte tra carta, per privarla di piccole quantità di sostanze oleose, e ricristallizzata dalla benzina, si presentava d'aspetto cristallino giallognolo, solubilissima in benzina, in alcool a freddo, in cloroformio, igroscopica all' aria, fusibile tra 49-50°. L' altro prodotto raccolto sul filtro non è altro che cloridrato di dibenzilammina, come lo mostra il suo p. di f. cioè 256°.—La reazione sarebbe espressa dalla seguente equazione:

$$CS\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + 2NH(C_7H_7)_2 = CS\begin{matrix}\diagup N(C_7H_7)_2 \\ \diagdown Cl\end{matrix} + NH(C_7H_7)_2HCl \ .$$

Le analisi di questa sostanza fusibile a 49-50° dimostrarono trattarsi del *cloruro dell' acido dibenziltiocarbammico.*

Infatti dopo essiccamento nel vuoto i risultati avuti furono i seguenti :

I. gr. 0,3245 di sostanza ossidati col processo di Carius fornirono gr. 0,1620 di AgCl.

II. gr. 0,2610 di sostanza ossidati col processo di Carius fornirono gr. 0,1300 di AgCl e dopo precipitazione del filtrato col nitrato di bario si ebbero gr. 0,2260 di $BaSO_4$.

III. gr. 0,2985 di sostanza bruciati col cromato di Pb fornirono gr. 0,7114 di CO_2 e gr. 0,1450 di H_2O.

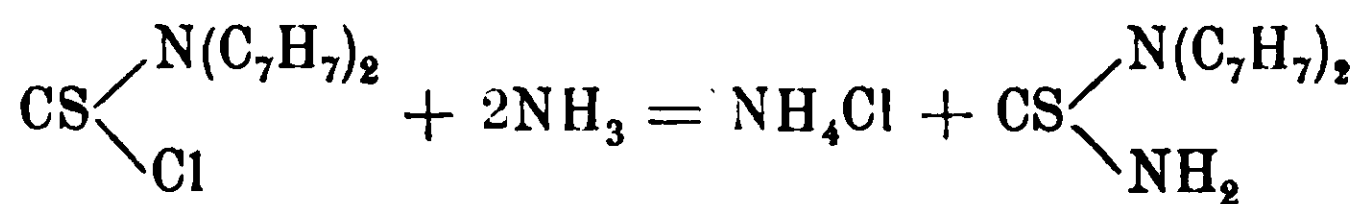
Cioè in cento parti si ha :

	trovato			calcolato per la formula
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{14}SNCl$
C	—	—	64,77	65,33
H	—	—	5,37	5,08
Cl	12,34	12,31	—	12,85
S	—	11,81	—	11,62

Azione del cloruro dell' ac. dibenziltiocarbammico sull' ammoniaca.

Entro tubo chiuso fu messo a reagire il cloruro dell'ac. dibenziltiocarbammico con una soluzione alcoolica diluita di ammoniaca,

avendo cura di lasciare un debole eccesso di quest' ultima. Già a freddo si giunge in principio a sciogliere il suldetto cloruro nel liquido alcoolico ed a vedere che, dopo poco tempo, si origina un precipitato biancastro, mentre il liquido si colora in giallo. Si scalda a 100° per tre ore e dopo aperto il tubo, si raccoglie su filtro il precipitato, costituito essenzialmente da cloruro ammonico, e si evapora il liquido filtrato a b m. fino a secchezza; si lava il residuo con acqua per eliminare un po' di cloruro ammonico rimasto nel liquido alcoolico, e la parte insolubile si purifica per cristallizzazioni ripetute da liquidi alcoolico-acquosi. Si giunge così ad avere una sostanza che ha la composizione della dibenziltiourea e che deve ritenersi come dibenziltiourea asimmetrica per il modo netto e sintetico col quale venne preparata, e che viene espresso dalla seguente equazione:

$$CS\langle^{N(C_7H_7)_2}_{Cl} + 2NH_3 = NH_4Cl + CS\langle^{N(C_7H_7)_2}_{NH_2}$$

Si presenta la dibenziltiourea in laminette incolore, solubili in alcool, pochissimo solubili in acqua, fusibili a 134-135°.

L'analisi di questa sostanza, a conferma di quanto era previsto, ha fornito i seguenti risultati:

Gr. 0,2810 di sostanza bruciati col cromato di Pb fornirono gr. 0,7240 di CO_2 e gr. 0,1690 di H_2O.

In cento parti si ha:

	trovato	calcolato
H	6,68	6,25
C	70,26	70,31

La soluzione acquosa di questa sostanza non dà colorazione alcuna col cloruro ferrico.

Come si vede il p. di f. non corrisponde a quello dato da Salkowski per la dibenziltiourea asimmetrica (141°), nè potei io quì osservare nel prodotto puro la colorazione gialla persistente a cui il sopradetto autore accenna. Per tali ragioni rifeci le esperienze di Salkowski e d' altra parte ripetei la preparazione del prodotto descritto da Paternò e Spica, seguendo in entrambi i casi i det-

tagli che gli Autori descrivono nelle loro pubblicazioni originali.

I risultati delle esperienze fatte, ch'io credo superfluo descrivere, furono i seguenti:

1° Per l'azione della soluzione acquosa calda di acido rodanidrico (preparato dal rodanato di mercurio puro con idrogeno solforato) sulla dibenzilammina si ottiene il rodanato di dibenzilammina, che col raffreddamento si depone in cristalli incolori aghiformi, od in laminette secondo la concentrazione del liquido; è poco solubile in acqua a freddo, molto a caldo, solubile in alcool, pochissimo in etere, fusibile a 156-157° e non a 164-165° come Salkowski afferma.

2° Per azione del cloridrato di dibenzilammina col rodanato potassico, in soluzioni equimolecolari, si ottiene un miscuglio di cloruro potassico e rodanato dibenzilamminico, dal quale, per lavaggi con acqua fredda, si separa facilmente il primo composto. E allora il secondo, purificato per cristallizzazioni dall'acqua, fonde a 156-157° come il rodanato avuto dalla dibenzilammina ed acido rodanidrico e si presenta con i caratteri che vi riscontrarono Paternò e Spica.—Con l'uno o l'altro dei processi il prodotto quando si trova in soluzione acquosa, dà colorazione rossa coi sali ferrici, ma in modo non troppo marcato, e così pure pochissimo sentita riesce la colorazione dell'etere, quando con esso si agita la soluzione acquosa di rodanato colorata col sale ferrico.

3° Sottoponendo, secondo il consiglio di Salkowski, il rodanato di dibenzilammina secco a riscaldamento, prima fino al p. di f. e poi mantenendo il prodotto-fuso a 140° per cinque o sei ore, si ha *trasformazione parziale* in un composto, che purificato per lavaggi con acqua calda, e per cristallizzazioni ulteriori da liquidi alcoolico-acquosi, si presenta in cristalli aghiformi o schiacciati più o meno sviluppati, nel maggior numero dei casi appena giallognoli, ma che si possono avere incolori, fusibili a 134-135° e non a 141° come Salkowski asserisce.

Lungo il riscaldamento del rodanato a 140° i gas che si trovano dentro al pallone manifestano più o meno marcate reazioni d'idrogeno solforato e di basi volatili; però mantenendo la temperatura costante a 140°, in una esperienza, nella quale si ebbe pure cura di pesare il pallone contenente il rodanato, non si osservò sensibile differenza di peso.

Lo svolgimento di idrogeno solforato e di prodotti ammoniacali avendo fatto pensare ad una reazione diversa da quella della semplice trasposizione, credetti opportuno di analizzare il prodotto fusibile a 134-135°, e i risultati avuti sono i seguenti:

I. gr. 0,3230 di sostanza bruciati, come al solito, fornirono gr. 0,8275 di CO_2 e gr. 0,1890 di H_2O.

II. gr. 0,2625 di sostanza fornirono gr. 0,6795 di CO_2 (1).

In cento parti si ha:

	I.	II.	calcolato
C	69,86	70,59	70,31
H	6,50	—	6,25

Evidentemente si tratta anche quì della dibenziltiourea asimmetrica, come per la preparazione dal cloruro dell'acido dibenziltiocarbammico ed ammoniaca, ritenendo come le sole convincenti prove, per distinguere il rodanato dalla tiourea, il comportamento con il cloruro ferrico, che non dà affatto reazione con la soluzione acquosa fredda del prodotto fusibile a 134-135°, e la solubilità nell'acqua, ch'è maggiore per il rodanato in confronto della tiourea.

Infatti:

I. gr. 19,9105 di soluzione satura di *rodanato* a 24° lasciarono per completo essiccamento a 100-105° gr. 0,102 di residuo.

II. gr. 19,9265 di soluzione satura di *tiourea* a 24°, per essiccamento come sopra, lasciarono gr. 0,002 di residuo.

Si ha quindi che cento parti in peso di soluzione a 24° contengono:

I.	II.
p. 0,512	0,010

4° Se la *tiourea* secca, fusibile a 134-135° e che non dà reazione col sale ferrico, sia essa ottenuta dal tiofosgene o dal rodanato di dibenzilammina, si riscalda per più ore a 140° si *trasforma parzialmente* in rodanato e diventa capace di dare discretamente la reazione col *cloruro ferrico;* bisogna dunque ammettere che la reazione per la quale si origina la tiourea dal rodanato amminico

(1) Per la rottura d'un tubo non potè essere pesata l'acqua.

alla stessa temperatura di 140° è invertibile, cioè che alla detta temperatura può egualmente aversi dalla tiourea il rodanato amminico.

Questo modo di vedere è confermato dal seguente altro fatto che ho potuto osservare in una delle preparazioni di tiourea asimmetrica dal cloruro dell' ac. dibenziltiocarbammico ed ammoniaca. Avendo aggiunto al detto cloruro la soluzione concentrata di ammoniaca, prima di diluirla con altro alcool, come avevo operato altre volte, a reazione finita, trovai che il prodotto era un miscuglio contenente piccole quantità di tiourea asimmetrica e molto rodanato dibenzilamminico.

5° Ritengo utile quì avvertire, salvo a ritornare in seguito su questo argomento, che nel preparare il rodanato della ammina secondaria, seguendo le norme di Salkowski, ottenni anch' io più o meno abbondanti goccioline oleose brune; queste, lasciate a sè per molti giorni, si rappresero e poi, per trattamento con acqua bollente, passarono in soluzione, e da questa col raffreddamento si deposero cristalli bianchi fusibili a 110°; la sostanza per l' esile quantità non s'è potuta fino ad ora analizzare. In ogni modo non è certo la tiourea asimm. come dice Salkowski.

Continuo a studiare l' azione del tiofosgene con altre ammine secondarie, allo scopo di vedere quanto di esatto vi è nella descrizione delle varie tiouree asimmetriche.

Padova. Laboratorio di Chim. farm. della R..Università. Luglio 1892.

Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi;

di R. NASINI ed A. PEZZOLATO.

(*Giunta il 30 novembre 1892*).

Uno di noi in un lavoro che aveva principalmente per scopo di dosare rapidamente e con sicurezza la nicotina in presenza dell'ammoniaca, mostrò che la nicotina in soluzione nell'alcool a 96° non esercita nessuna azione sopra certi indicatori, quali la lacca-

muffa e la alizarina [1]: la ragione di questo comportamento, anàlogo a quello già constatato dal Menschutkin [2] per l'anilina in solaziooe acquosa rispetto all'acido rosolico e per la trietilammina e l'ammoniaca in soluzione alcoolica rispetto alla fenolftaleina, dipende con tutta probabilità dal fatto che la nicotina essendo una base assai debole non si unisce in soluzione alcoolica cogli acidi degli indicatori o non ne può spostare la base.

In questa Memoria noi studiamo il comportamento della nicotina come base e specialmente ci occupiamo degli spostamenti di essa dai suoi sali quando si trova in presenza di basi più energiche.

La nicotina impiegata nelle nostre ricerche o era stata estratta da noi direttamente dal tabacco oppure proveniva dalla fabbrica del Trommsdorff: essa fu sempre purificata secondo le indicazioni date dal Landolt [3] e della sua purezza ci accertammo sempre determinandone il potere rotatorio e facendone valutazioni con acido solforico titolato.

Che la nicotina sia una base debole è noto [4]: noi facemmo delle misure sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni acquose seguendo esattamente il metodo del Kohlrausch e le prescrizioni dell'Ostwald: la nicotina impiegata per queste esperienze proveniva dalla fabbrica Trommsdorff e purificata con tutte le cure aveva il potere rotatorio specifico seguente alla temperatura di 18°:

$$[\alpha]_D = -161,09$$

Le misure sulla conducibilità elettrica furono eseguite alla temperatura di 25°:

(1) A. Pezzolato, " Sul modo di determinare la nicotina in presenza dell'ammoniaca ". Atti della R. Acc. dei Lincei. — Gazz. chim. ital. t. XX, pag. 780, anno 1890.

(2) N. Menschntkin, " Ueber die gegenseitige Verdrängnng der Basen in den Lösungen ihrer neutralen Salze ". Beri. Ber. t. XVI, pag. 815, anno 1883.

(3) Landolt, " Das optische Drehnngsvermögen ", pag. 68.

(4) Vedere la memoria del Colson, " Mémoire sur une application de la thermochimie ". Bull. 3°, t. III, pag. 8, anno 1890.

Peso molecolare della nicotina sciolto in		Conducibilità molecolare
16	litri	1,331
32	„	1,874
64	„	3,163
128	„	4,889
256	„	9,773
512	„	17,316
1024	„	31,964
2048	„	57,756

La conducibilità molecolare della nicotina è minore di quella della ammoniaca: essa cresce col crescere della diluizione presso a poco in modo analogo a quella dell'ammoniaca.

Anche la contrazione di volume che avviene quando si forma un sale di nicotina mostra quanto essa sia una base debole.

Fu preparata una soluzione acquosa di nicotina tale che in un chilogrammo era contenuto il peso molecolare della base: di questa soluzione determinammo il peso specifico mediante un picnometro di Sprengel e trovammo a 20°:

$$d_4^{20} = 1,010387$$

Fu poi preparata una soluzione acquosa di acido cloridrico contenente ugualmente il peso molecolare di acido in un chilogrammo: il peso specifico fu trovato:

$$d_4^{20} = 1,015875$$

Furono mescolate le soluzioni in proporzioni equimolecolari ed il peso specifico della soluzione risultante fu trovato:

$$d_4^{20} = 1,014351$$

Di quì si deduce:

Volume di un chilogramma di soluzione di nicotina. cc. 989,717
Volume di un chilogramma di soluzione di acido cloridrico . . . . „ 984,363
Somma dei volumi . . . . „ 1974,080
Volume di due chilogrammi della soluzione risultante dalla mescolanza . . . . „ 1971,680
quindi c'è stata una contrazione di volume di cc. 2,400.

È noto che colle basi forti e gli acidi forti si ha una dilatazione, invece che una contrazione; coll'acido acetico la contrazione è ancora maggiore.

Il volume di un chilogrammo di soluzione di nicotina essendo cc. 989,717 e quello di un chilogrammo di soluzione equimolecolare di acido acetico essendo cc. 998,687 la loro somma è cc. 1988,404: invece il volume di due chilogrammi della soluzione risultante dalla loro mescolanza è di cc. 1970,186 : quindi si è avuto una contrazione corrispondente a cc. 18,218.

Contrazione vi è anche quando l' acido acetico puro si unisce colla nicotina pura :

Un peso molecolare di nicotina occupa a 20° il volume di cc. 160,335 giacchè $d_4^{20} = 1,01038$:

Un peso molecolare di acido acetico occupa a 20° il volume di cc. 57,282 giacchè $d_4^{20} = 1,04745$.

La somma dei volumi sarebbe cc. 217,615 : invece il volume molecolare a 20° dell' acetato di nicotina, o per dir meglio del miscuglio equimolecolare, essendo il suo peso specifico $d_4^{20} = 1,04410$ è di cc. 212,619.

Quindi :

Volume calcolato	217,615
Volume trovato	212,619
	4,996

Di questo miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina che non crediamo possa ritenersi costituito *integralmente* da acetato di nicotina, determinammo il potere rotatorio specifico. Le determinazioni di potere rotatorio che compariscono in questo lavoro furono quasi tutte eseguite con un polarimetro di Laurent grande modello : alcune con un grande polarimetro Landolt-Lippich. Per il miscuglio equimolecolare di cui sopra, trovammo alla temperatura di 20° :

$$[\alpha]_D = - 72,215$$

La rotazione fu verificata dopo due giorni e fu trovata eguale.

L'acetato di nicotina era stato studiato in soluzione acquosa da P. Schwebel [1]: egli esaminò tre soluzioni acquose ottenute neutralizzando soluzioni titolate di nicotina con soluzioni titolate di acido acetico e trovò i risultati seguenti:

Acetato di nicotina %	$[\alpha]_D$ a 20°
4,85	+ 13,81
11,087	+ 14,75
23,002	+ 17,10

E di quì dedusse per l'acetato di nicotina in soluzione acquosa la formola generale:

$$[\alpha]_D = + 49,680 - 0,6189\, q + 0,002512\, q^2$$

dove q rappresenta il % di acqua nella soluzione: di quì si dedurrebbe per l'acetato senza acqua: $[\alpha]_D = + 49,680$. Per maggiore comodità abbiamo calcolato l'equazione dello Schwebel invece che in funzione del percentuale q, in fuuzione di c, vale a dire della concentrazione delle soluzioni (peso in 100 cc.): si ha in tal modo:

$$[\alpha]_D = 13,204 + 0,11406\, c + 0,002073\, c^2$$

Evidentemente la mescolanza equimolecolare di acido acetico e di nicotina ha un potere rotatorio che non corrisponde a quello dell' acetato dello Schwebel, che dovrebbe essere destrogiro. Nemmeno però si può supporre che la nicotina non siasi combinata affatto coll'acido acetico, giacchè in tal caso, ove non si ammette una speciale influenza del solvente, il potere rotatorio specifico avrebbe dovuto essere:

$$[\alpha]_D = - 98,62$$

Noi ci siamo assicurati che la formula dello Schwebel dà resultati concordanti con quelli che esperimentalmente si ottengono anche per concentrazioni assai forti; così ad esempio per una so-

(1) P. Schwebel, "Ueber das optische Drehungsvermögen einiger Salze des Nicotins". Beri. Ber. t. XV, pag. 2850, anno 1882.

luzione avente la concentrazione $c=64,735$ trovammo $[\alpha]_D=+28,58$, mentre $[\alpha]_D$ calcolato colla formula dello Schwebel sarebbe $+29,27$.

È a notarsi che questa soluzione da principio dava valori un po' minori e fu soltanto dopo averla lasciata a sè per più di un giorno che dètte il valore più elevato che non cambiò più. Alla mescolanza equimolecolare di nicotina e acido acetico che devia fortemente a sinistra, secondo è stato già detto, aggiungendo acqua si ha da principio sempre deviazione a sinistra che va mano a mano diminuendo coll'aumentare dell'acqua e poi deviazione a destra: sino a che la quantità d'acqua era inferiore a cinque molecole circa per una di nicotina noi abbiamo sempre avuto rotazione a sinistra, poi rotazione a destra, la quale, quando si è raggiunta una certa diluizione, può considerarsi uguale a quella che si calcola colla formula dello Schwebel: bene inteso però che le soluzioni vanno lasciate a sè un certo tempo sino a che non si abbia rotazione costante. Noi ci asteniamo dal riferire i dati numerosissimi delle nostre esperienze; giacchè, sebbene esse non lasciano alcun dubbio sul senso del fenomeno, sono nondimeno troppo penose e difficili a farsi perchè possano permettere resultati esatti. Non sapremo dire se in soluzione acquosa di una certa concentrazione ci sia veramente l'acetato: certo vi è un composto che si comporta otticamente come una sostanza ben definita: in soluzioni più concentrate poi noi abbiamo evidentemente delle rotazioni dovute al composto studiato dallo Schwebel ed alla nicotina che si è messa in libertà per la dissociazione del composto stesso: oppure, come diremo a suo tempo, ad un altro acetato: anche nel miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico noi abbiamo probabilmente acetato di nicotina e nicotina e acido acetico non combinati. Del rimanente che dalla mescolanza di basi deboli come l'anilina con acido acetico non risulti integralmente l'acetato, ma si abbia invece una mescolanza in cui solo una parte delle due sostanze si uniscono, resulta anche dalle esperienze termochimiche del Berthelot e segnatamente da quelle riportate nella sua Memoria, *Recherches nouvelles sur la stabilité relative des sels, tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau. Sels d'aniline* (1). Ma di tutto ciò diremo più tardi.

(1) Loco citato.

L'acetato di nicotina, cioè il miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico, è sempre levogiro in soluzione alcoolica: il potere rotatorio cresce col crescere della diluizione: ottenemmo i seguenti numeri alla temperatura di 20°:

c	$[\alpha]_D$
51,121	— 58,94
12,972	— 65,27

Anche questi numeri li diamo con riserva attese le difficoltà delle letture.

Se alle soluzioni alcooliche di acetato di nicotina si aggiunge acqua la deviazione verso sinistra va successivamente diminuendo coll'aumentare dell'acqua e si ottengono poi dei liquidi che deviano a destra: se invece alle soluzioni acquose di acetato si aggiunge alcool ha luogo il fenomeno contrario: la deviazione a destra diminuisce e si hanno poi liquidi che deviano a sinistra.

Anche le soluzioni acquose di solfato e di cloridrato di nicotina si comportano in modo analogo. Anche il cloridrato e il solfato di nicotina furono esaminati otticamente in soluzione acquosa dallo Schwebel [1]: pel cloridrato egli esperimentò sopra quattro soluzioni con un percentuale in sale tra 9,988 e 42,870: trovò che le soluzioni deviavano a destra e che il potere rotatorio specifico poteva esprimersi con la equazione:

$$[\alpha]_D = + 51,50 - 0,7931\, q + 0,004238\, q^2 \quad (t = 20^0);$$

pel solfato esaminò sei soluzioni il cui contenuto era compreso tra 9,946 e 69,445; anche esse deviavano a destra e le variazioni del potere rotatorio potevano esprimersi con l'equazione:

$$[\alpha]_D = + 19,77 - 0,05911\, q.$$

Ora se alle soluzioni acquose di questi sali che deviano a destra si aggiunge alcool il potere rotatorio a destra diminuisce e si hanno poi liquidi che deviano a sinistra: se l' aggiunta di aleool

(1) Loco citato.

è forte, circa 50 %, si hanno delle deviazioni di poco inferiori a quelle che darebbe la nicotina se si trovasse sciolta ad uguale concentrazione nell'acqua e alcool: una soluzione in alcool al 50 % contenente gr. 12,463 di solfato di nicotina in 100 cc. aveva un potere rotatorio specifico di —69,01 alla temperatura di 20°: la stessa quantità di nicotina contenuta nel solfato avrebbe dovuto dare nelle stesse condizioni un potere rotatorio specifico —75. Il potere rotatorio verso sinistra aumenta coll'aumentare dell'alcool: ciò dipende naturalmente da due cause : dissociazione, se così può chiamarsi, del sale destrogiro effettuata dall'alcool e maggior potere rotatorio che la nicotina ha nell'alcool in confronto di quello che ha nell'acqua.

Ci siamo assicurati che in soluzione alcoolica la nicotina unita coll' acido acetico è completamente spostata dalla trietilammina: si prese una soluzione alcoolica di acetato di nicotina cui fu aggiunta la quantità corrispondente di trietilammina: si trovò come potere rotatorio specifico :

$$[\alpha]_D = -140,95:$$

invece il potere rotatorio specifico calcolato secondo la formula del Landolt sarebbe :

$$[\alpha]_D = -141,13.$$

Con l'anilina lo spostamento non è completo e nemmeno con l'ammoniaca. L' aggiunta di acido borico a una soluzione alcoolica di nicotina produce una leggera diminuzione nel potere rotatorio : una soluzione che avrebbe dovuto deviare —141 deviò —136.

Non vi ha dubbio che la soda e la potassa in soluzione alcoolica spostano completamente la nicotina dai suoi sali anche da quelli di acidi energici, dal momento che fondandosi su questo fatto si può titolare la nicotina stessa, come mostrò uno di noi [1]: non è però sempre facile dare di ciò una prova diretta per le soluzioni acquose, giacchè se a una soluzione nell' acqua di solfato o di cloridrato si aggiunge soda o potassa si ha subito un forte intorbidamento dovuto all'insolubilità della nicotina nelle soluzioni

[1] A. Pezzolato, loc. cit.

dei sali e specialmente dei solfati: alle soluzioni acquose del cloridrato aggiungendo ammoniaca lo spostamento è quasi completo: a una soluzione acquosa di cloridrato la quale conteneva tanta nicotina che avrebbe dovuto dare

$$[\alpha]_D = -76,03$$

fu aggiunta ammoniaca nella quantità strettamente necessaria: si ebbe

$$[\alpha]_D = -60,44$$

Poi fu aggiunta in quantità maggiore (invece che una molecola uua e mezza per una di nicotina) e si ebbe:

$$[\alpha]_D = -69,18 \ :$$

poi in quantità doppia di quella teorica e si ebbe:

$$[\alpha]_D = -73,42 \ .$$

La soda sposta completamente la nicotina dall' acetato anche in soluzione acquosa: si prese una stessa quantità di una soluzione di nicotina: ad una si aggiunge acqua a fare 50 cc.: all' altra acido acetico per fare l'acetato, poi la quantità equivalente di soda e si portò con acqua al volume di 50 cc.: si ebbe identica deviazione. La trietilammina sposta la nicotina in grandissima parte dal cloridrato, quasi totalmente dal solfato.

Il Gladstone sino dal 1862 si era occupato di studiare mediante il polarimetro lo spostamento della nicotina dai suoi sali per opera delle basi [1]: egli ammetteva che mentre, come è realmente, la nicotina ha un forte potere rotatorio a sinistra, la sua combinazione coll' acido cloridrico è priva affatto di potere rotatorio, il che, come risulta dalle esperienze dello Schwebel, non è esatto: egli trovò che aggiungendo a una soluzione di nicotina la proporzione stechiometricamente equivalente di cloruro ammonico la

(1) " Addizional Notes on Reciprocal Decomposition among Salts in Solution by I. H. Gladstone ". Journ. of the Chem. Soc., t. XV, pag. 302, Anno 1862.

rotazione verso sinistra diminuisce assai, mentre diminuisce meno aggiungendo cloruro sodico: il Gladstone dedusse anche la composizione del liquido che risultava dopo l' aggiunta dei sali, ma naturalmente tale composizione essendo dedotta in base alla supposta inattività del cloridrato di nicotina non è da ritenersi esatta: esatta invece è la deduzione del Gladstone che la soda ha maggiore tendenza della ammoniaca a stare unita coll'acido cloridrico e quindi è meno spostata dalla nicotina.

Abbiamo voluto studiare il comportamento ottico del miscuglio equimolecolare di acido acetico e nicotina sciolto nel benzolo. La nicotina nel benzolo conserva il potere rotatorio specifico che possiede quando à pura: ciò risulta dalle seguenti esperienze:

I. $^0/_0$ di nicotina $p = 46{,}385$; $d_4^{20} = 0{,}93472$; $c = 43{,}357$

$$[\alpha]_D = -161{,}65$$

II. $^0/_0$ di nicotina $p = 17{,}762$; $d_4^{20} = 0{,}89994$; $c = 15{,}985$

$$[\alpha]_D = -162{,}77 .$$

Dalla soluzione più concentrata, e che perciò fornisce i dati più attendibili si ricava per la nicotina esattamente il valore trovato dal Landolt; dalla seconda un numero che differisce tanto poco dall'altro che la differenza sembrerebbe doversi attribuire ad errori di osservazione.

Il miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina sciolto nel benzolo dètte sempre soluzioni che deviavano fortemente a sinistra: quindi anche in questo solvente bisogna ammettere o che l'acetato è fortemente dissociato oppure che la sostanza che si trova nell'acqua e che devia a destra non è semplicemente acetato: nemmeno però è a ritenersi che la nicotina nel benzolo non siasi unita affatto coll' acido acetico giacchè per il potere rotatorio specifico, riferendosi alla sola nicotina, si hanno dei numeri troppo bassi. Riportiamo quì i dati che si riferiscono a tre soluzioni benzoliche del miscuglio equimolecolare sopra detto: le esperienze furono eseguite alla temperatura di 20^0:

c (in nicotina)	c (in miscuglio equimolecolare)	[α] riferito alla nicotina	[α]D riferito al miscuglio
5,259	7,207	—109,64	—80,07
8,894	12,187	—110,54	—80,67
10,116	13,863	—110,64	—80,73

I numeri che si ottengono pel potere rotatorio specifico del miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina si avvicinano assai a quelli che si sono avuti pel miscuglio stesso sènza solvente: tenuto conto degli errori di osservazione, che per questo miscuglio non sono piccoli, si può dire con molta probabilità che il miscuglio conserva nel benzolo il suo potere rotatorio specifico.

Il miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico avrebbe quindi potere rotatorio a sinistra presso a poco uguale sia che si esamini da solo sia che si esamini in soluzione benzolica: in ogni caso, se le differenze non si debbono a errori di osservazione, il potere rotatorio specifico più elevato si ricaverebbe dalle soluzioni benzoliche: nell'alcool il suo potere rotatorio specifico è sempre a sinistra, va aumentando colla diluizione, ma è un po' minore: finalmente nell'acqua il potere rotatorio specifico si mantiene a sinistra per concentrazioni molto forti, pure essendo assai piccolo: quando l'acqua è in proporzione maggiore di cinque molecole circa per una di nicotina passa a destra e segue poi nelle sue variazioni iu funzione della concentrazione la curva tracciata dallo Schwebel.

Sebbene non sia raro il caso che per influenza del solvente il potere rotatorio specifico di una sostanza varii non solo ma cambi anche di segno, pure se si pensa alle enormi differenze nel potere rotatorio che il miscuglio equimolecolare di acido acetico e di nicotina presenta quando è sciolto nell' acqua e quando si esamina da solo o sciolto nel benzolo e nell'alcool bisogna concludere che non si tratti della stessa sostanza. E tenendo conto del fatto che l'alcool esercita un'azione analoga su tutti i sali di nicotina, cioè quella di far passare a sinistra il potere rotatorio che è a destra nelle soluzioni acquose, e dell'altro fatto che nell'alcool la nicotina non fa cambiare il colore di certi indicatori mentre nell'acqua sì, l'ipotesi più semplice che si presenta è che nell' alcool e in altri solventi neutri la combiuazione della nicotina con gli acidi non

avvenga o avvenga molto incompletamente e che l' alcool stesso dissoci i sali di nicotina quando si aggiunge alle loro soluzioni acquose: il potere rotatorio a sinistra dipenderebbe quindi dalla nicotina messa in libertà e naturalmente si ottengono numeri minori che per la nicotina libera perchè una certa parte si è combinata coll' acido: naturalmente quanto più energico sarà l'acido e tanto più grande sarà la quantità di nicotina combinata. Ma ipotesi più probabile ancora ci sembrerebbe la seguente: la nicotina coll' acqua dà luogo a una fortissima reazione già studiata da molti esperimentatori e che si manifesta con vivo sviluppo di calore e con forte contrazione di volume: il massimo di questi fenomeni si ha appunto quando si aggiunge acqua alla nicotina nella proporzione di cinque molecole circa per una di nicotina. Non sembrerebbe quindi impossibile che il prodotto studiato dallo Schwebel in soluzione acquosa fosse l'acetato di una base idrata: e che fosse appunto questa base idrata che possiede proprietà più energicamente alcaline: l' azione dell' alcool si spiegherebbe assai facilmente: in seno ad esso non potrebbe formarsi la base idrata che più facilmente si combina cogli acidi: sulle soluzioni acquose esso agirebbe togliendo acqua al sale della base idrata. Il comportamento crioscopico delle soluzioni acquose di acetato di nicotina non ci illumina molto: l'acetato di nicotina si comporta presso a poco come altri acetati studiati dal Raoult e da altri esperimentatori. La nicotina di per sè si comporta normalmente e cioè come una base debole rispetto alla legge del Raoult: il suo abbassamento molecolare è di 20,2 [1].

L'acetato ci ha dato i seguenti numeri:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2 . C_2H_4O_2$
2,4943	0,43	0,1723	38,25
1,2540	0,24	0,1913	42,47
0,7201	0,14	0,1944	43,16

L'acetato di nicotina in soluzione acquosa si comporta come gli altri acetati di basi deboli [2] ed in modo poco differente dagli

(1) F. M. Raoult, " Sur le point de congélation des dissolutions alcalines „. Ann. de Chimie et de Phisique. 6e t. II, pag. 115, anno 1884.

(2) Vedere il lavoro di prossima pubblicazione di A. Ghira, " Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli „.

acetati di soda e di potassa (1): evidentemente esso è dissociato: l'acetato di anilina, comparabile a quello di nicotina, sebbene l'anilina sia una base molto più debole, è dissociato in soluzione acquosa, come risulta dalle esperienze del Walker (2) e dell'Arrhenius (3). Si ammette che per basi deboli e acidi deboli si tratti prevalentamente di dissociazione idrolitica: i fenomeni ottici non anderebbero veramente troppo d'accordo con simile ipotesi.

Le esperienze crioscopiche fatte sulle soluzioni benzoliche del miscuglio equimolecolare di nicotina e acido acetico ci dimostrerebbero che esso è realmente una combinazione: la nicotina nel benzolo dà un abbassamento di poco superiore al normale: la piccola differenza in più è probabile che dipenda da un po' d' acqua che la nicotina, come è noto, assorbe con straordinaria facilità: abbiamo infatti:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2$
3,213	1,08	0,3361	54,45

Ora il miscuglio equimolecolare dà numeri pochissimo differenti per una concentrazione presso a poco uguale: coll'aumentare della diluizione il coefficiente d'abbassamento va crescendo:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_{10}H_4N_2 . C_2H_4O_2$
3,652	0,87	0,2382	52,88
2,874	0,71	0,2469	54,82

Sembrerebbe quindi indubitato che nel benzolo abbiamo una vera combinazione di acido acetico e di nicotina e che il potere rotatorio osservato per le soluzioni benzoliche spetta realmente ad essa: se la nicotina non si fosse unita all'acido acetico o si fosse

(1) F. M. Raoult, " Loi générale de congélation des dissolvants ". Annales de Chimie et de Physiqno. 6e. T. II, pag. 88, anno 1884.

(2) I. Walker, " Zur Affinitätsbestimmung organischer Basen ". Zeitschrift für physikalische Chemie. T. IV, pag. 319, anno 1889.

(3) S. Arrhenins, " Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen Elektrolyten ". Zeitschrift für physikalische Chemie. T. V, pag. 1, anno 1890.

soltanto unita in piccola parte avremmo dovuto ottenere un abbassamento molecolare molto più elevato, pur tenendo conto che nel benzolo l'acido acetico è bimolecolare. Se l'acetato esista nell' acido acetico è difficile a dirsi: la nicotina sciolta nell' acido acetico dà un valore normale e naturalmente valore normale si ha pure supponendo che essa stia combinata col solvente: noi abbiamo ottenuto:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare per $C_{10}H_{14}N_2$
2,778	0,71	0,2550	41,31

Valori normali ebbe il Raoult per diversi alcaloidi sciolti nell' acido acetico: egli calcolò che vi fossero disciolti allo stato di sale.

Riepilogando dunque la spiegazione più semplice che possa darsi dei fatti da noi osservati ci sembra la seguente che può formularsi in due modi diversi. La nicotina coll'acqua forma un idrato come si può arguire dai fenomeni che accompagnano la sua soluzione: è noto d' altra parte che molti alcaloidi formano idrati, alcuni dei quali spesso ben definiti come quello di piridina. Questa base idrata ha un potere rotatorio a sinistra assai minore di quello della nicotina pura, come risulta dalle esperienze del Landolt che mostrano come il potere rotatorio dell'alcaloide diminuisce straordinariamente coll' aggiunta di acqua in modo molto rapido da principio, lentamente poi: la sostanza che devia a destra in soluzione acquosa sarebbe l'acetato della base idrata: questo acetato sarà più o meno decomposto nell' acqua, ma tale decomposizione sia essa elettrolitica o idrolitica o non modifica il potere rotatorio o se lo modifica predomina sempre il potere rotatorio a destra dell' acetato rimasto indecomposto cosicchè si hanno in definitiva dei liquidi destrogiri. Negli altri solventi, come l' alcool e il benzolo, e nel miscuglio equimolecolare si ha invece l' acetato della base anidra più o meno decomposto il cui potere rotatorio è verso sinistra: quando alle soluzioni acquose di acetato si aggiunge alcool in certe proporzioni il potere rotatorio passa a sinistra perchè dell'acqua viene tolta all'acetato ed inversamente procedono le cose quando alle soluzioni alcooliche si aggiunge acqua: ciò

che è stato detto per l'acetato vale anche per gli altri sali, come il cloridrato, e il solfato che deviano a destra in soluzione acquosa ed a sinistra in soluzione acquosa alcoolica. Facciamo anche notare come alla nicotina idrata spetterebbe una maggiore energia come base, la qual cosa si rileva dal suo comportamento cogli indicatori e dalla più facile spostabilità della nicotina stessa in soluzione alcoolica: ci sembra molto interessante di studiare sotto questo nuovo punto di vista le basi che si comportano in modo analogo, così quelle esaminate dal Menschutkin ed altre per vedere se realmente per basi non contenenti ossidrile la presenza dell'acqua sia necessaria perchè le proprietà alcaline si manifestino, o si manifestino in grado più elevato [1]. Ponendoci da un altro punto di vista più in correlazione colle attuali vedute sulla causa del potere rotatorio noi possiamo anche dire che l'acqua di per sè fa diminuire il potere rotatorio della nicotina perchè alcune molecole di essa attaccandosi alla molecola dell'alcaloide ne spostano il centro di gravità che si avvicina a un piano di simmetria: l'acido acetico di per sè produce uno spostamento nello stesso senso: quando agiscono insieme le due sostanze lo spostamento è tale che il centro di gravità passa dall'altra parte del piano di simmetria ed il potere rotatorio cambia di segno.

I risultati più importanti di queste nostre ricerche, che necessariamente sono riuscite un po' incomplete dal lato quantitativo a cagione delle difficoltà esperimentali, ci sembrano essere i seguenti:

1° di avere stabilito che la nicotina si comporta come le altre basi studiate dal Menschutkin cioè manifesta proprietà alcaline assai più energiche in soluzione acquosa che in soluzione alcoolica e di avere dimostrato inoltre, anche fondandosi sul potere rotatorio, che essa può essere spostata completamente dai suoi sali da basi più energiche anche in soluzione acquosa, ma più facil-

[1] Vedere gli studii del Berthelot specialmente quelli " Recherches sur les alcalis organiques " (Ann. de Chimie etc. 5e, t. XXXIII, pag. 423, anno 1881). " Recherches nouvelles sur la stabilité relative des sels tant à l'état isolé qu'en présence de l'eau ". (Ibidem. 6e. t. XXI, pag. 355, anno 1890), in cui si mette in rilievo l'azione dell'acqua sopra diverse basi e si mostra che realmente si formano idrati.

mente poi in soluzione alcoolica: risultato questo, come già nei loro lavori notarono il Berthelot e il Menschutkin, che non sembra troppo in armonia colle leggi del Berthollet;

2° di aver mostrato che il comportamento ottico dell'acetato e in genere dei sali di nicotina è assai diverso in soluzione acquosa e in soluzione alcoolica o benzolica ed inoltre che le equazioni stabilite per esprimere il potere rotatorio dei sali di nicotina in soluzione acquosa in funzione della concentrazione non hanno più valore per soluzioni molto concentrate;

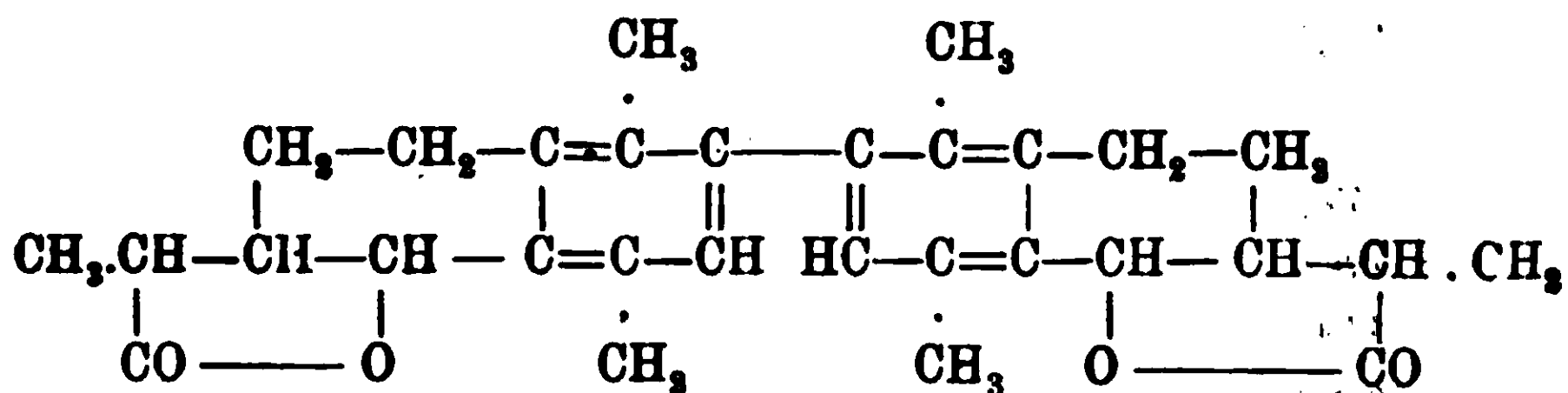
3° che con tutta probabilità la nicotina e basi analoghe nell'acqua acquistano proprietà alcaline più energiche formandosi degli idrati e che i sali che si formano in soluzione acquosa sono i sali di queste basi idrate più energiche, mentre negli altri solventi si formano più o meno completamente i sali delle basi anidre.

Azione dell'acido cloridrico sui Santononi. Acido bis-diidro-santinico;

di G. GRASSI-CRISTALDI.

(*Giunta il 27 settembre 1892*).

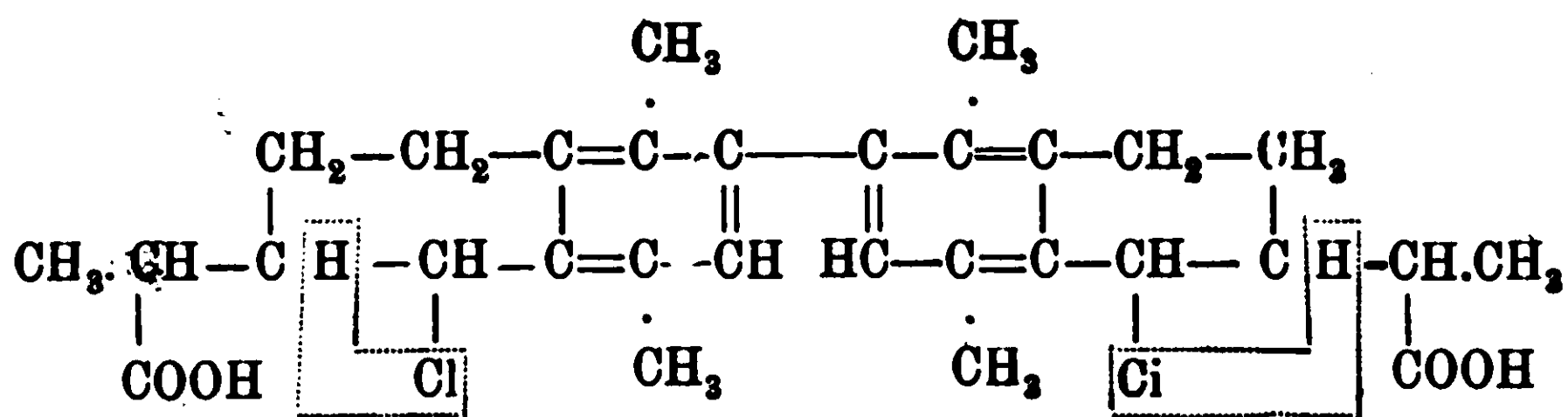
In una nota precedente [1] descrissi i prodotti ottenuti dall'azione dell' idrogeno nascente sulla soluzione acetica della santonina, rilevando la grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi e tra i rispettivi ossiacidi corrispondenti; analogia che mi condusse alla conclusione che i Santononi possono considerarsi come risultanti dall'unione di due identici residui iposantoninici ed avere la seguente formola di struttura:

```
                            CH3          CH3
                             .            .
           CH2—CH2—C=C—C——————C—C=C—CH2—CH2
            |       |  ||      ||  |       |
CH3.CH—CH—CH — C=C—CH     HC—C=C—CH— CH—CH.CH3
    |       |      .            .  |         |
    CO ———— O     CH3          CH3 O ——————— CO
```

(1) R. Accademia dei Lincei—Rendiconti vol I, pag. 62, anno 1892,—Gazz. chim. ital, vol. I.

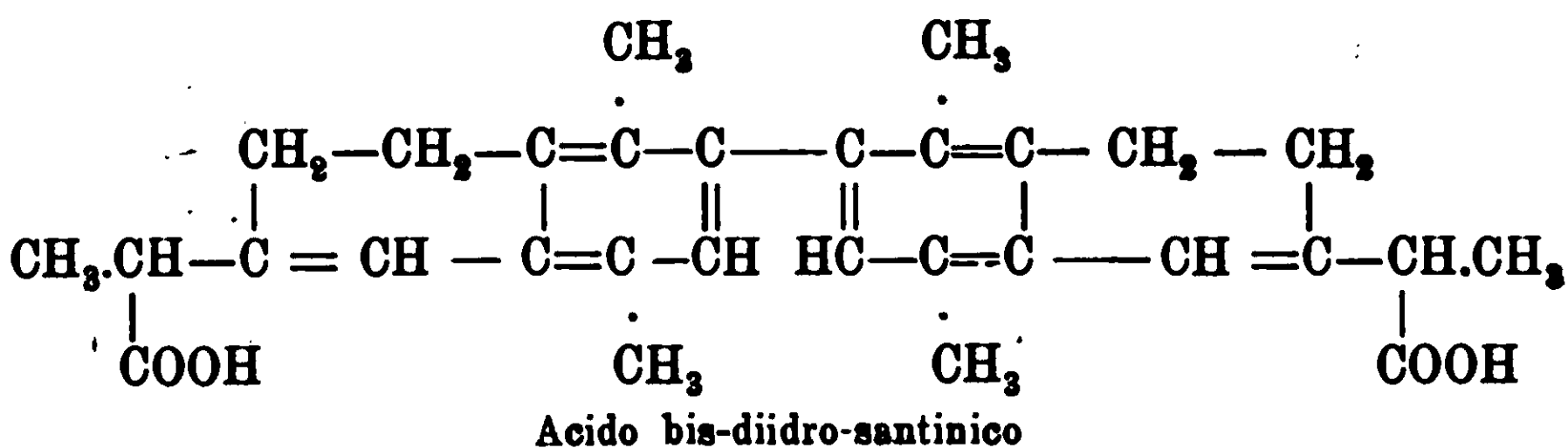
Lo studio dell' azione dell' acido cloridrico sai Santononi, che espongo in questa Nota, conferma la presunta formola di struttura e corrobora la analogia colle Iposantonine.

È noto, difatti, che facendo agire l'acido cloridrico gassoso sulla soluzione alcoolica dell'Iposantonina o dell'Iso-iposantonina, si ottiene, in ambo i casi, l' etere di un acido che si chiamò biidrosantinico [1]. La trasformazione in quest'acido che effettuò il passaggio dal composto tetra-idrogenato a quello bi-idrogenato, si spiegò ammettendo la sostituzione del cloro all' ossidrile alcoolico e la susseguente eliminazione degli elementi dell' acido cloridrico dal cloruro appena formato.

Per i due Santononi si può ammettere che la reazione proceda nel modo identico: che cioè dapprima ciascun lattone assuma gli elementi dell'acqua per trasformarsi nell' ossiacido corrispondente, e poscia l' acido cloridrico, reagendo sugli ossidrili alcoòlici, dia luogo al seguente cloruro:

```
                        CH3         CH3
                         .           .
         CH2—CH2—C=C—C———C—C=C—CH2—CH2
          |           |   ||  ||  |    |
CH3.CH—C  H  —CH—C=C— —CH  HC—C=C—CH— C  H -CH.CH3
     |           |    .          .    |        |
   COOH          Cl  CH3        CH3  Cl       COOH
```

dal quale, eliminandosi due molecole di acido cloridrico, si abbia:

```
                        CH3         CH3
                         .           .
         CH2—CH2—C=C—C———C—C=C— CH2 — CH2
          |           |   ||  ||  |         |
CH3.CH—C = CH — C=C —CH  HC—C=C ——CH =C—CH.CH3
     |               .        .              |
   COOH             CH3      CH3            COOH
```

Acido bis-diidro-santinico

Ed anche quì dal composto otto-idrogenato si passa a quello tetra-idrogenato.

Or è sorprendente il fatto che in quest'azione dell' acido clori-

[1] P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi. Gazz. chim. ital. vol. 1, p. 23, anno 1892

drico gassoso sulla soluzione nell' alcool metilico tanto del Santonone, quanto dell' Iso-santonone, si pervenga all'etere metilico di un solo acido.

Questa reazione sarebbe già da sè sola sufficiente per dimostrare l'esattezza della formola di costituzione attribuita a questi prodotti di condensazione della santonina.

Etere metilico dell' acido bis-diidro-santinico.

La preparazione di quest' etere è facile. Si sospendono gr. 10 di Santonone, ridotto in polvere, nell' alcool metilico al 90 % (400 cm^3. circa) e in questo si dirige una rapida corrente di acido cloridrico gassoso e secco sino a rifiuto, raffreddando esternamente per evitare il soverchio sviluppo di calore. A poco a poco la sostanza si scioglie, e quando l'alcool è saturo di gas cloridrico, si separa in fiocchi cristallini un precipitato bianco, il quale, raccolto su filtro, si lava dapprima con poco alcool metilico che si riunisce al filtrato, e poi con acqua sino ad eliminazione completa dell'acidità. Distillando l' alcool filtrato a pressione ridotta e salificando con una soluzione di carbonato sodico il liquido residuale, si ricava dell'altra sostanza, la quale, liberata dalla resina che l'accompagna, si unisce alla prima.

Il prodotto viene cristallizzato dapprima dall' alcool un paio di volte e raggiunge così la temperatura di fusione 125°. Per averlo purissimo, si scioglie a caldo nella più piccola quantità di etere anidro e lo si addiziona con alcool assoluto; da questa soluzione si separa poco dopo l' etere metilico sotto forma di aghetti finissimi e lucenti che seccati a 100°, fondono costantemente a 131°.

Facendo agire l' acido cloridrico sull' Iso-santonone e operando nelle identiche condizioni, si ottiene la stessa sostanza, che purificata nel modo suddetto, si presenta egualmente aciculare e collo stesso punto di fusione costante a 130°,5-131°.

All'analisi, tanto l'uua, quanto l'altra sostanza, fornirono numeri concordanti con quelli calcolati per la formola

$$C_{32}H_{38}O_4 .$$

Infatti :

I. gr. 0,2798 di sostanza diedero gr. 0,8095 di CO_2 e gr. 0,1979 di H_2O.

II. gr. 0,3392 di sostanza diedero gr. 0,9817 di CO_2 e gr. 0,2386 di H_2O.

III. gr. 0,3328 di sostanza diedero gr. 0,9664 di CO_2 e gr. 0,2376 di H_2O.

IV. gr. 0,2879 di sostanza diedero gr. 0,8330 di CO_2 e gr. 0,2079 di H_2O.

Da cui per cento si ha :

	calcolato	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
C_{32}	79,01	78,90	78,93	79,19	78,91
H_{38}	7,81	7,85	7,81	7,93	8,01
O_4	13,18				
	100,00				

Le prime tre analisi furono fatte colla sostanza proveniente dall'Iso-santonone e da preparazioni diverse; la IV. con quella proveniente dal Santonone.

Quest' etere metilico, cristallizzato dall' alcool o dall' etere, si presenta sempre in aghetti incolori e di lucentezza setacea.

È solubile nell'alcool e nell' etere discretamente a freddo, moltissimo a caldo, e dalla soluzione calda col raffreddamento cristallizza. Nell' etere, addizionato di alcool, la solubilità è alquanto minore.

Nel benzolo, acido ed etere acetico e cloroformio è solubilissimo anche a freddo. Nella ligroina invece è poco solubile a freddo, molto a caldo.

È attivo alla luce polarizzata, ed in soluzione benzolica è destrogiro.

Per gr. 2,6528 di etere metilico, proveniente dal Santonone, sciolti nel benzolo al volume di 100 cm^3, si ebbe una deviazione a destra di $5^0,60$ (lunghezza del tubo del polarimetro = 220 mm. e t = 24^0).

Da cui, per la riga gialla del sodio, il potere rotatorio specifico è :

$$[\alpha]_D = + 95,95 \ .$$

E per gr. 2,7048 di etere, proveniente dall'Iso-santonone, nelle

stesse condizioni, si ebbe una deviazione a destra di $5^0,85$, da cui:

$$[\alpha]_D = + 98,31 .$$

Non v' ha dubbio quindi che da due sostanze differenti si pervenga allo stesso prodotto.

Le determinazioni crioscopiche confermarono la formola doppia già dimostrata per le sostanze madri.

Adoperando l' apparecchio di Beckmann con un termometro diviso in cinquantesimi di grado e come solvente il benzolo, si ebbero i seguenti risultati :

Concentrazione —	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
3,1042	0,38	0,122	48,92	401
3,1186	0,35	0,112	48,94	437
8,3004	0,98	0,118	48,97	415

Le cifre ottenute per il peso molecolare, sebbene si avvicinino al valore teoretico, 486, pure non sono molto soddisfacenti. L'esperienza, ripetuta sulla soluzione in acido acetico glaciale, diede miglior risultato.

Infatti :

Concentrazione —	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare	Peso molecolare
3,1857	0,26	0,081	38,96	481

Acido bis-diidro-santinico.

Si saponificò l'etere metilico facendolo bollire per varie ore con barite alcoolica. Dapprima si sciolse e, quando la reazione fu completa, si separò la maggior parte del sale di bario, che andò aumentando col raffreddamento. Raccolto su filtro e lavato, fu sospeso nell' acqua e trattato con acido cloridrico diluito. Si scaldò leggermente su bagnomaria per agevolare la decomposizione e si raccolse su filtro l'acido così ottenuto. Lavato per bene ed essiccato a 100°, venne cristallizzato dall'alcool assoluto finchè raggiunse il punto di fusione costante 215°.

Le acque madri della saponificazione, alcaline per l' eccesso di barite e leggermente colorate in giallo, acidificate, fornirono dell'altra sostanza molto meno pura della prima; però cristallizzandola nell' alcool o nell' acido acetico diluito, si arrivò, dopo reiterate cristallizzazioni, ad averla sufficientemente pura.

L'etere metilico proveniente dal Santonone e quello proveniente dall'Iso-santonone, condussero così alla stessa sostanza coll'identico punto di fusione.

L'analisi fatta col campione fornito dal Santonone diede numeri concordanti con quelli calcolati per la formola

$$C_{30}H_{34}O_4 \ .$$

Infatti :

Gr. 0,2462 di sostanza diedero gr. 0,7088 di CO_2 e gr. 0,1698 di H_2O.

Da cui per 100 si ha:

	trovato	calcolato
C_{30}	78,60	78,51
H_{34}	7,42	7,66
O_4	13,98	
	100,00	

Stimai superfluo analizzare l'acido proveniente dall'Iso-santonone, perchè credetti dare maggiore importanza al valore ed al senso del potere rotatorio, il quale, in questo caso, è l'unico indice che possa affermare l' identità delle due sostanze. E l' osservazione al polarimetro, difatti, prescindendo dalla piccola differenza, confermò che le due sostanze sono fisicamente e chimicamente identiche, in quanto che entrambe, in soluzione acetica, si presentarono destrogire e con lo stesso potere rotatorio specifico.

Per gr. 1,6488 di sostanza del campione analizzato, sciolti nell'acido acetico glaciale al volume di 100 cm^3., si ebbe, col suddetto apparecchio, una deviazione a destra di 1^0,65 (t=24^0) da cui:

$$[\alpha]_D = + 34,46 \ .$$

Per gr. 1,9312 di sostanza, proveniente dall'Iso-santonone, nelle

identiche condizioni, si ebbe una deviazione a destra di $1^0,50$ ($t = 24^0$), da cui :

$$[\alpha]_D = + 35,35 \ .$$

Talchè resta dimostrato che il Santonone e l'Iso-santonone, sostanze affatto diverse, per azione dell'acido cloridrico gassoso sulla loro soluzione nell'alcool metilico, dànno luogo alla produzione di un solo etere metilico di un solo acido *bis-diidro-santinico*.

L' analoga trasformazione di questi due lattoni e delle Iposantonine, in presenza dell'acido cloridrico, giustifica quindi il nome con cui propongo chiamare questo nuovo derivato.

L'acido bis-diidro-santinico è poco solubile a freddo nell'alcool, da cui col raffreddamento cristallizza in forma aciculare e con lucentezza setacea. La soluzione arrossa fortemente la carta azzurra di tornasole.

Nell' acido acetico glaciale è poco solubile a freddo, molto a caldo; diluendo convenientemente la soluzione ancor calda, cristallizza come dall'alcool. Nel benzolo e nell'etere è poco solubile sia a freddo, sia a caldo.

È insolubile a freddo nei carbonati e idrati alcalini, e la soluzione, sottoposta alla corrente di anidride carbonica, per un lasso di tempo più o meno lungo, viene decomposta. Questa proprietà, comune agli acidi biidro-santinici permette di eliminare la maggior parte della resina, che suole accompagnare l' acido bis-diidro-santinico; e a tal uopo si scioglie a freddo l' acido nella più piccola quantità di carbonato sodico, e si sottopone la soluzione, colorata in giallognolo, alla corrente di anidride carbonica; dopo qualche tempo si separa un precipitato fioccoso, il quale, col riscaldamento su bagnomaria, si riunisce in grumi al fondo del matraccio, e la soluzione diventa visibilmente meno colorata. Ripetendo a varie riprose su questa l'azione dell'anidride carbonica, si arriva a scolorarla completamente. Questo metodo di purificazione è conveniente soprattutto quando si ha da lavorare su grandi quantità di sostanza.

Ad eccezione di quelli alcalini, è notevole la insolubilità di quasi tutti i sali di quest'acido. La soluzione diluita del sale ammonico dà infatti le seguenti reazioni :

Cloruro di bario, stronzio e calcio	*precipitato bianco*
Solfato di magnesio, zinco, cadmio e manganese	*poco solubile anche*
Acetato di piombo	*a caldo.*

Nitrato di argento—precipitato bianco insolubile a caldo; si altera a freddo subendo una progressiva riduzione.

Cloruro di mercurio —nessun precipitato a freddo, a caldo invece voluminoso precipitato bianco.

Solfato di nichelio—	precipitato	verde-chiaro	insolubile a caldo.
„ „ *rame* —	„	verde-malachite	„ „ „
Nitrato di cobalto —	„	roseo	„ „ „
Solfato ferroso —	„	bianco	„ „ „
Cloruro ferrico —	„	rosso-ruggine	„ „ „

La genesi di quest' acido e la sua composizione centesimale mi dispensano per ora da ulteriori considerazioni. Mi resta solo, per quanto riguarda lo studio di esso, da colmare una lacuna; provare, cioè, se per azione protratta dell'acido cloridrico si trasformerà nell'isomero inattivo. E le prove, spero, verranno fornite da esperienze già in corso.

Roma. Istituto chimico della R. Università, 22 settembre 1892.

Sulla struttura fumaroide e maleinoide di alcuni derivati della Santonina;

di G. GRASSI-CRISTALDI

(Giunta il 27 settembre 1892).

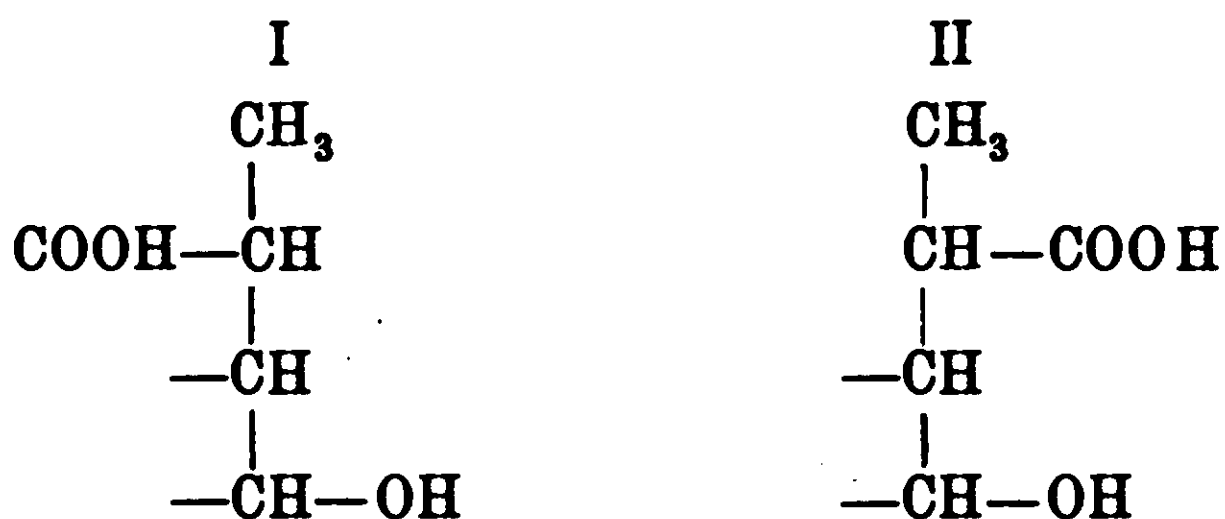
La grande analogia esistente tra le Iposantonine ed i Santononi, e quella ancor più evidente tra i rispettivi ossiacidi corrispondenti, mi ha fatto supporre fin da principio che i Santononi siano il risultato dell'unione di due identici residui iposantoninici, legati insieme per mezzo dell'atomo di carbonio che nella Santonina è in forma chetonica.

La trasformazione degli acidi santononico ed iso-santononico per eliminazione degli elementi dell'acqua, nell'iso-santonone, dice chiaramente che questo lattone è la forma di combinazione *stabile*,

come è la stabile quella dell'Iso-iposantonina, analogamente generata dagli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico.

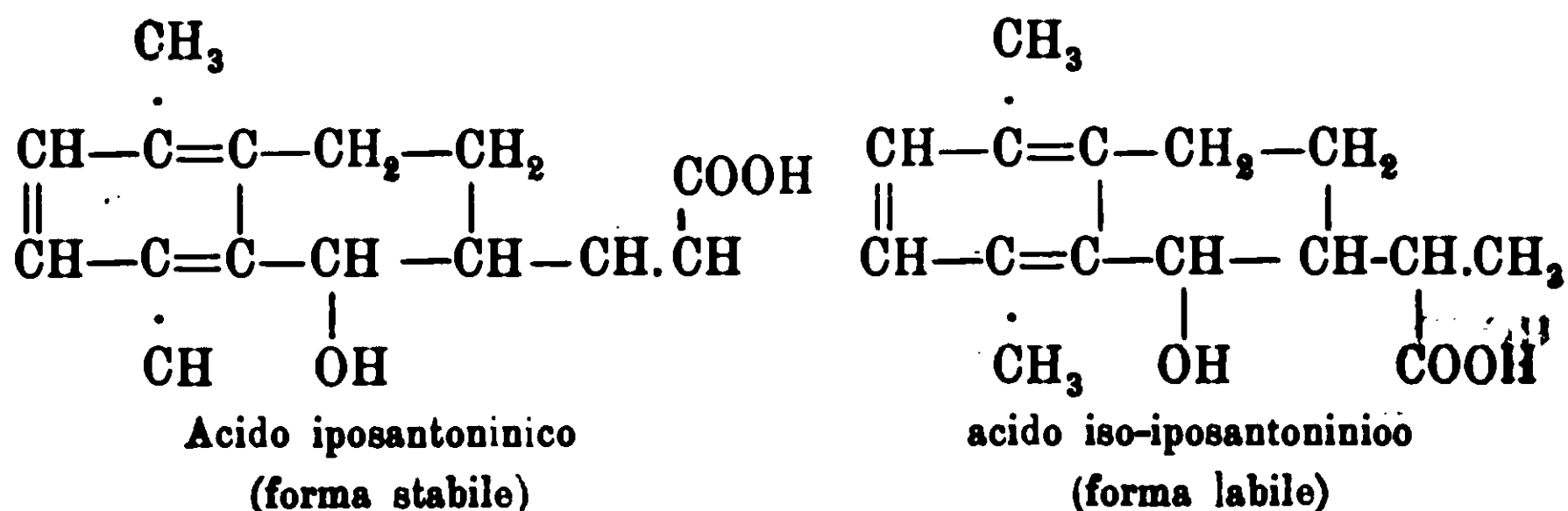
Inoltre, il fatto notevole che per azione dell' acido cloridrico e dell'alcool metilico tanto sul Santonone, quanto sull'Iso-santonone, si genera lo stesso etere metilico e, per conseguenza, lo stesso acido corrispondente, reazione che trova il perfetto riscontro nella genesi dell'acido biidro-santinico dall'Iso-santonone o dall' Iso-iposantonina, dice pure chiaramente che la causa della trasformazione del Santonone nell' Iso-santonone e dell' Iposantonina nell'Iso-iposantonina debba risiedere in quel gruppo di atomi di carbonio costituenti la concatenazione lattonica; e che, eliminato l'ossidrile alcoolico, cessi questa causa di trasformazione dell'uno nell' altro isomero.

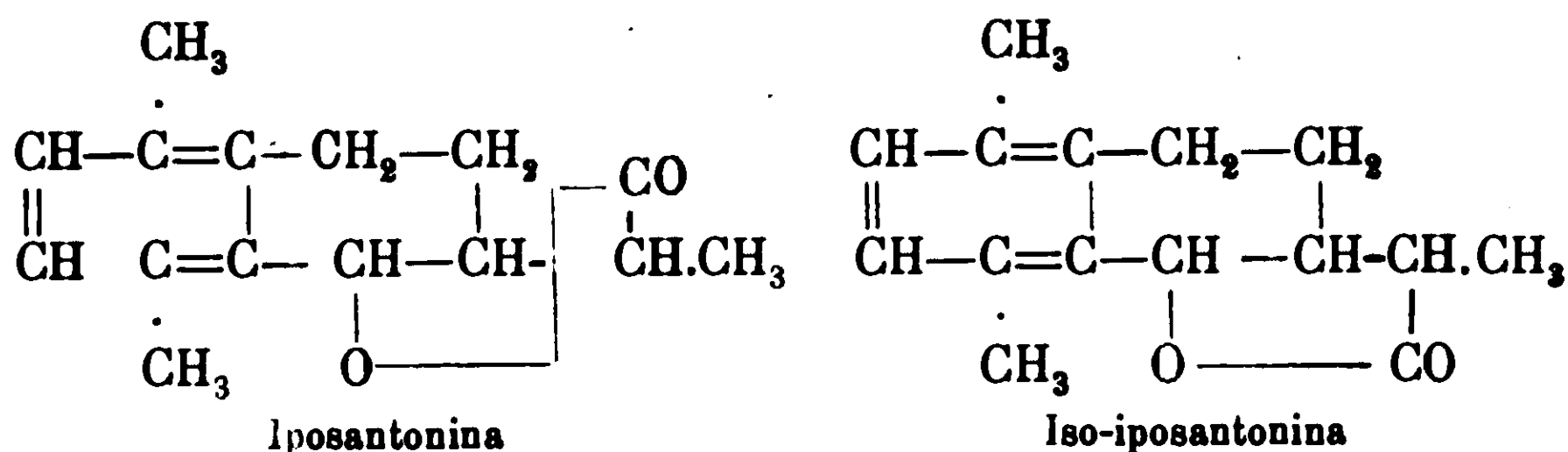
Ora, dallo studio delle proprietà degli acidi iposantoninico e santononico, risulta che essi sono stabili al punto che il primo perde gli elementi dell'acqua a 100° e l'altro alla temperatura di fusione (215°); mentre invece gli acidi iso-iposantoninico ed iso-santononico si trasformano nel corrispondente lattone a temperatura ordinaria ed in poche ore. La interpretazione più facile che si presenti per spiegare questo loro comportamento si è quella di ammettere che nei primi ossiacidi la distanza tra l'ossidrile alcoolico ed il carbossile sia maggiore di quella esistente nei secondi, pur mantenendosi la posizione relativa atta alla eliminazione dell'acqua.

In altri termini, limitandoci alla considerazione di quel gruppo di atomi di carbonio impegnati nella concatenazione lattonica, nella forma stabile si può ammettere che abbiamo la disposizione I, e in quella labile la II :

Dove nella I il carbossile può trovarsi nello stesso piano dell'ossidrile alcoolico e dalla parte opposta, oppure su un piano che

faccia un dato angolo con quello su cui sta l'ossidrile [1]; nella II invece si troverebbe sullo stesso piano e dalla stessa parte in cui trovasi il detto ossidrile.

Allora, considerando dapprima i composti più semplici, gli acidi iposantoninico ed iso-iposantoninico, potrebbero, senza ricorrere alla rappresentazione ciclica, scriversi così:

```
 CH3                                      CH3
  .                                        .
CH—C=C—CH2—CH2          COOH         CH—C=C—CH2—CH2
||    |     |             |          ||    |     |
CH—C=C—CH —CH—CH.CH                  CH—C=C—CH— CH-CH.CH3
    .   |                                .   |      |
   CH   OH                              CH3  OH    COOH
   Acido iposantoninico               acido iso-iposantoninioo
     (forma stabile)                       (forma labile)
```

e i lattoni corrispondenti quindi sarebbero:

```
 CH3                                      CH3
  .                                        .
CH—C=C—CH2—CH2 __CO                  CH—C=C—CH2—CH2
||   |     |   |  |                  ||    |     |
CH  C=C— CH—CH-| CH.CH3              CH—C=C—CH —CH-CH.CH3
     .    |    |                         .   |      |
    CH3   O————                         CH3  O——————CO
        Iposantonina                     Iso-iposantonina
```

Talchè la trasformazione dell'acido iposantoninico in Iso-iposantonina si spiegherebbe facilmente ammettendo che il carbossile dapprima faccia una rotazione attorno al carbonio cui sta legato, su un piano perpendicolare al piano del foglio della carta, e poscia avvenga la chiusura lattonica della catena.

Il fatto che dall'Iso-iposantonina o dall'acido iso-iposantoninico non si è potuti finora pervenire all'Iposantonina, resterebbe così evidente da per sè, in quanto che prima che il carbossile faccia la detta rotazione in senso inverso, esso già si trova nella posizione

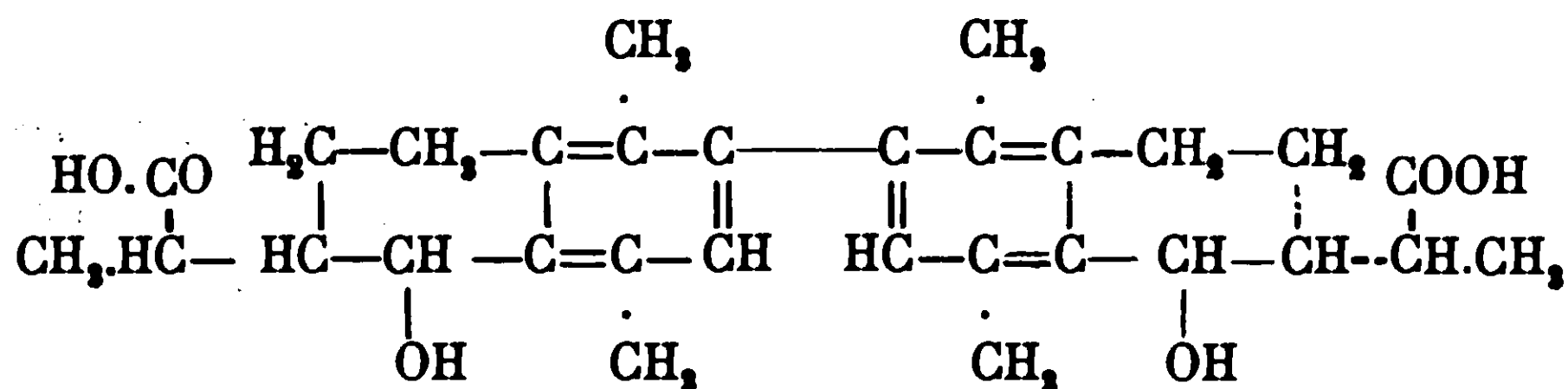
[1] È bene ricordare che dall'acido santononico per azione dell'anidride acetica si perviene al santonone.

Pare quindi che il carbossile e l'ossidrile [illegible] non abbiano quella disposizione relativa ammessa per i due carbossili dell'acido fumarico.

più favorevole per eliminare gli elementi dell'acqua con l'ossidrile alcoolico.

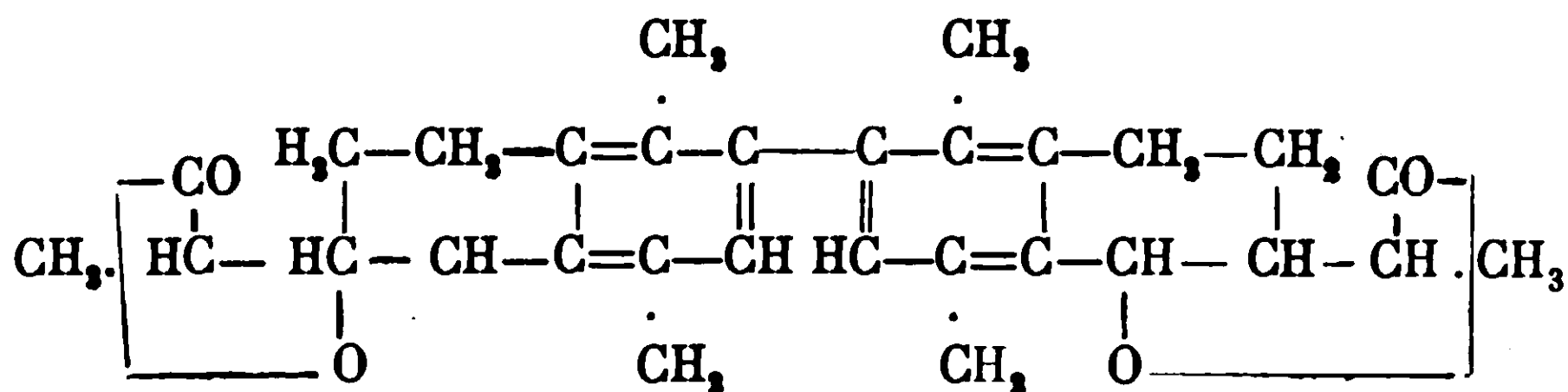
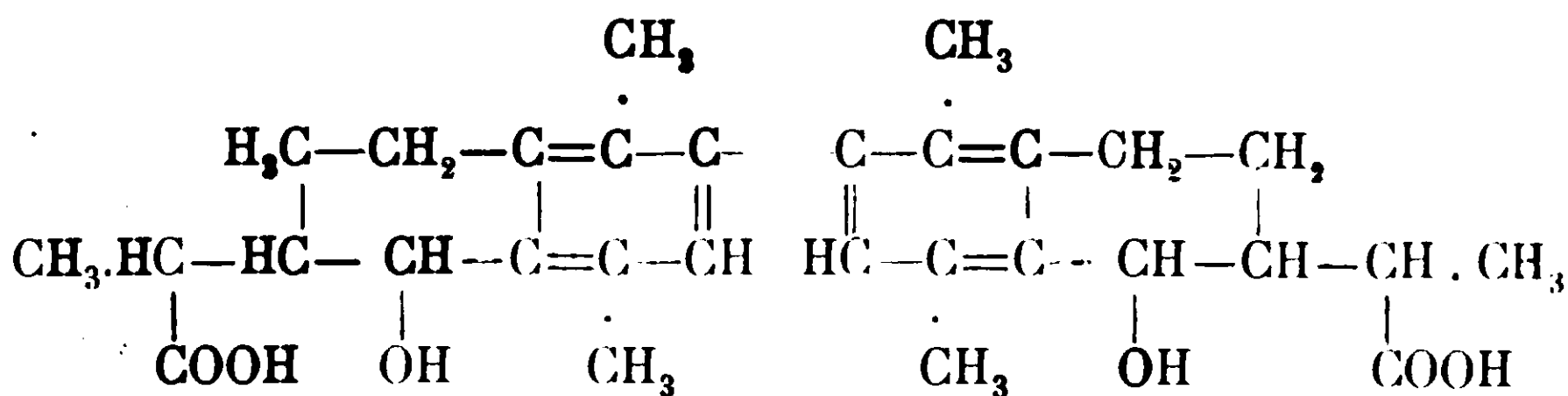
E servendomi della nomenclatura proposta da Bayer ([1]), chiamerei *fumaroide* la forma di combinazione adottata per l' acido iposantoninico, e *malenoide* quella adottata per l'acido iso-iposantoninico.

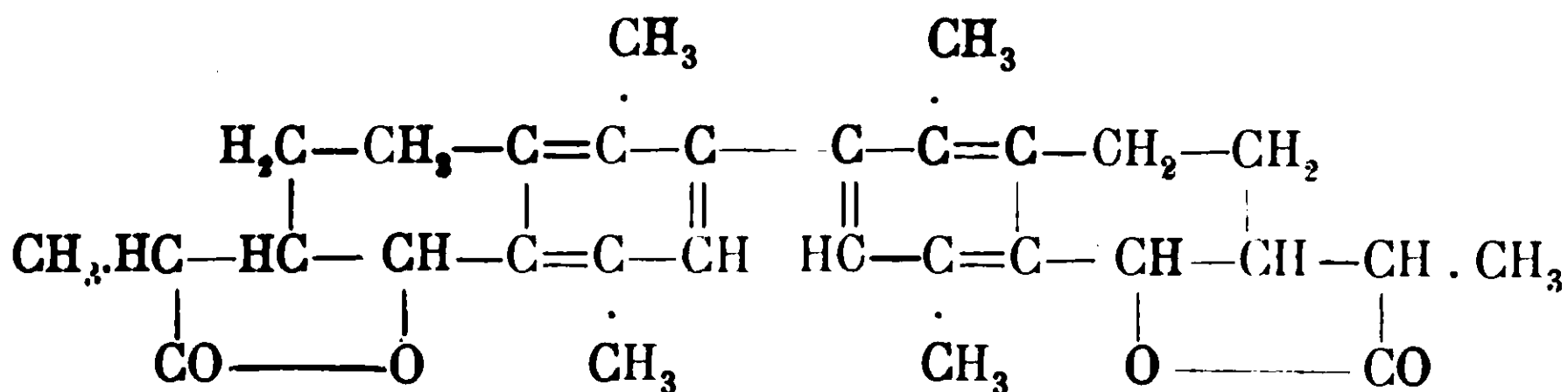
Estendendo quindi queste considerazioni agli acidi santononici ed ai lattoni corrispondenti, essi potrebbero essere rappresentati così:

```
                           CH3            CH3
                            .              .
 HO.CO   H2C—CH2—C=C—C————————C—C=C—CH2—CH2   COOH
   |       |       |   ||      ||  |    |     :     |
CH3.HC— HC—CH —C=C—CH   HC—C=C— CH—CH--CH.CH3
           |         .            .     |
          OH        CH3          CH3   OH
```

Forma fumaroide dell'acido santononico

```
                             CH3          CH3
                              .            .
     —CO   H2C—CH2—C=C—C——————C—C=C—CH2—CH2   CO—
      |      |        |   ||     ||  |     |       |      |
CH3.| HC— HC — CH—C=C—CH HC—C=C—CH— CH - CH .|CH3
    |         |          .           .   |                 |
    |———————— O         CH3         CH3  O ————————————————|
```

Santonone

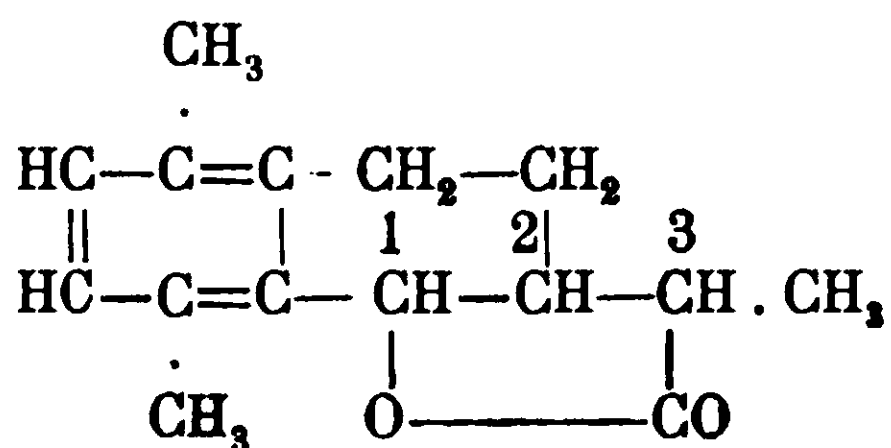
```
                          CH3            CH3
                           .              .
          H2C—CH2—C=C—C-      C—C=C—CH2—CH2
            |        |   ||     ||   |          |
CH3.HC—HC— CH—C=C—CH   HC—C=C— CH—CH—CH . CH3
      |       |         .              .    |        |
    COOH     OH        CH3            CH3  OH      COOH
```

Forma maleinoide dell'acido iso-santononico

```
                          CH3             CH3
                           .               .
          H2C—CH2—C=C—C——   C—C=C—CH2—CH2
            |        |   ||    ||   |          |
CH3.HC—HC— CH—C=C—CH   HC—C=C— CH—CH—CH . CH3
      |       |         .              .    |        |
     CO——————O         CH3            CH3   O ———————CO
```

Iso-santonone

([1]) Annalen 245, p. 103.

Per azione dell' acido cloridrico, eliminandosi in definitiva gli elementi di una molecola d'acqua tra l'ossidrile alcoolico e l'idrogeno del carbonio adiacente, il carbossile assume la sua posizione relativa stabile (non sto a discutere quale possa essere tale posizione) e si genera uno ed un solo acido. Intendo dire l' acido otticamente attivo, e non quello inattivo che si produce per azione protratta dell' acido cloridrico su quello attivo (Gazz. chim. ital. t. XXII, p. I[a], pag. 28, anno 1892). L'inattività ottica di questo merita studii ulteriori; e spero che anche dall' acido bis-diidro-santinico attivo possa ottenere quello inattivo per indagare se realmente avvenga una trasposizione molecolare, oppure sia un prodotto racemico.

Ma v'ha di più. Nelle Iposantonine e, per conseguenza, nella Santonina, la formola di costituzione proposta dal prof. Cannizzaro e confermata dalle esperienze eseguite da me e da Gucci, non presenta alcun piano di simmetria e conduce alla considerazione di tre atomi di carbonio dissimmetrici segnati cogl'indici 1, 2, 3.

```
          CH3
           .
HC—C=C - CH2—CH2
||     |  1   2|   3
HC—C=C— CH—CH—CH . CH3
     .     |        |
    CH3    O————————CO
```

Di questi tre atomi di carbonio, in seguito all'azione dell'acido cloridrico, due perdono la dissimmetria, e precisamente quelli cogli indici 1, 2, e ne resta un terzo che impartisce l'attività ottica agli acidi biidro-santinico e santinico (1).

Considerazioni analoghe potrebbero farsi sul Santonone, colla differenza che in questo il numero degli atomi di carbonio dissimmetrici sarebbe doppio di quello rilevato nell'Iposantonina.

In questa nota mi sono limitato ad accennare brevemente queste considerazioni, occupato come sono nella parte sperimentale, che mi riservo tra breve esporle per disteso.

Roma. Istituto chimico della R. Università, 23 settembre 1892.

(1) Memoria citata, pag. 35.

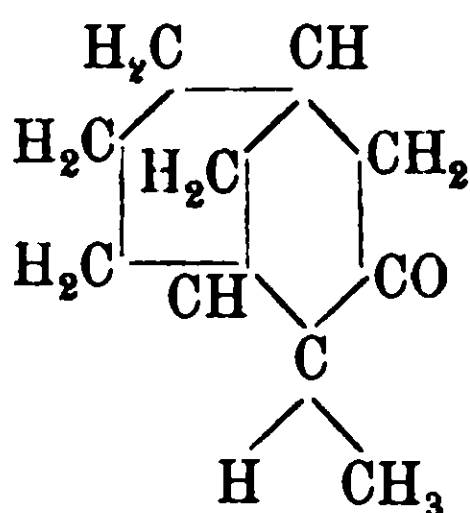
Ricerche sul gruppo della canfora;

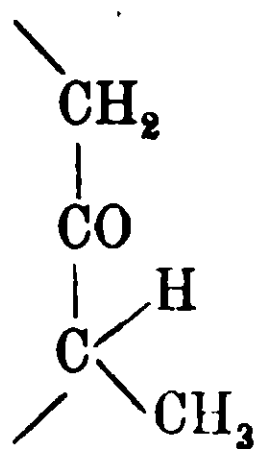
nota IV di G. ODDO.

(*Giunta l'8 ottobre 1892*).

I. Identità degli acidi canfocarbonici di provenienza diversa.

La formola di costituzione della canfora che io ho proposto [1]:

```
        H2C ___ CH
 H2C  /        /  \ CH2
     | H2C    |    |
     |        |    |
 H2C  ------ CH \ / CO
                 C
                / \
               H   CH3
```

oltre l'esistenza del doppio nucleo essametilenico, che è il concetto fondamentale, contiene alcuni gruppi speciali di atomi, e tra questi uno dei più caratteristici è il seguente:

```
  \
   CH2
   |
   CO
   |  / H
   C <
  /   \ CH3
```

Un aggruppamento di tal genere finora ce lo lasciano immaginare le reazioni della canferossima, le varie amidocanfore, le varie ossicanfore, che non si possono spiegare con le formole di Kekulé o di Bredt. Però questi derivati richiedono ulteriore studio.

Io ho tentato diverse vie per dimostrare un tale gruppo e tra le altre mi sembrò opportuna la seguente.

Si conoscono della canfora le seguenti successive trasformazioni: Canfora, (+ Na) ---> sodiocanfora [2], (+ CO_2) ---> acido

[1] Gazz. [illegible] [illegible], Vol. II, p. 54[illegible].

[2] Assieme a sodioborneol.

canfocarbonico, (+ Br_2) ——▷ acido bromocanfocarbonico ([1]), (il quale si decompone facilmente in CO_2 e) ——▷ bromocanfora ordinaria.

Il Br quindi deve occupare nella molecola un posto diverso del carbossile e del sodio.

Si conosce inoltre che la bromocanfora con Na in soluzione nel toluene dà una sodiocanfora ([2]) e Brühl ha poi recentemente accennato che anche questa sodiocanfora fornisce con CO_2 acido canfocarbonico ([3]), senza dimostrare se esso era identico o isomero al precedente.

L' acido canfocarbonico dalla canfora è stato poi preparato da Baubigny in soluzione nel toluene e da Brühl in soluzione eterea con rendimento molto diverso.

Io ho voluto ricercare se gli acidi canfocarbonici ottenuti dalla canfora e dalla bromocanfora erano isomeri o identici.

Le prove alle quali ho sottoposto i prodotti ottenuti sono state sempre le stesse : dall' acido canfocarbonico ho preparato l' acido bromocanfocarbonico e da questo per decomposizione la bromocanfora. Dirò fin da ora che in tutti e tre i casi ho ottenuto sempre prodotti identici

Però sono riuscito a ricavare prodotti di condensazione, il cui studio esporrò in altro lavoro, che avranno interesse sia in questa quistione, come anche in generale nello studio del processo di riduzione della canfora e bromocanfora con sodio in presenza di solventi indifferenti.

Preparazione dell'acido canfocarbonico col metodo di Baubigny ([4]).

Ho seguito fedelmente il processo descritto da Baubigny, quindi tralascio di riportarlo. Esporrò soltanto alcune osservazioni.

La reazione incomincia a 85°, quando il sodio fonde, e diventa subito energica. La temperatura sale tosto a 114° e il sodio si estingue rapidamente. Adoperando per 1 mol. di canfora (gr. 152),

([1]) + HBr.

([2]) R. Schiff, Gazz. chim. ital. 1880, 333.

([3]) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1891, 3381.

([4]) Ann. de Chimie et de Physique 1870, t. 19, p. 230.

1 at. di sodio (gr. 23), la temperatura resta a 114° senza il bisogno di riscaldare, sinchè si sono aggiunti gr. 15 di Na; poscia incomincia a discendere e occorre riscaldare a ricadere, affinchè si estinguano gli altri 8 gr. di sodio. Tuttavia restano sempre alcuni globuletti che non spariscono anche dopo 6 ore di riscaldamento.

Da gr. 152 di canfora ho ricavato gr. 72 di borneol grezzo e gr. 24 di ac. canfocarbonico (dei quali soltanto gr. 2,2 precipitarono acidificando con HCl la soluzione acquosa del sale sodico, il resto fu estratto con etere).

Distillando a vapor d'acqua il toluene adoperato, passò prima l'idrocarburo che conteneva disciolta poca canfora [1], poscia notevole quantità di canfora [2], p. f. 175°.

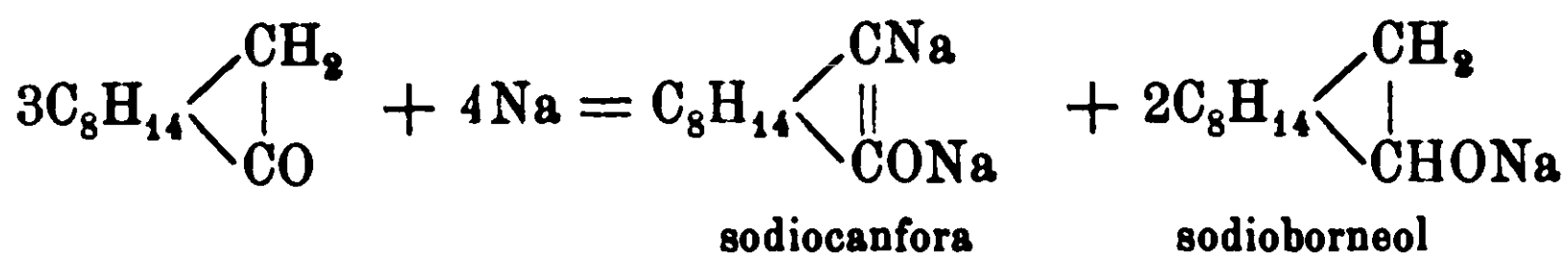
Nel pallone, per quanto a lungo abbia spinto la distillazione, rimase una sostanza gialla non volatile a vapor d'acqua, che raccolsi (era circa gr. 3) e riuscii a cristallizzare da un miscuglio a parti uguali di acido acetico e acqua. Si deposita subito in bellissime squamette giallo-canario, colore che conserva anche dopo ripetute cristallizzazioni e in presenza di carbone animale. A 145° incomincia a rammollirsi, fonde a 157-162°. Il rendimento scarso non mi ha permesso finora di studiarla.

Osserverò intanto che il rendimento ottenuto in borneol e acido canfocarbonico non è corrispondente nò alla equazione data da Baubigny per interpretare l'azione del Na sulla canfora:

$$2C_{10}H_{16}O + 2Na = \underset{\text{sodiocanfora}}{C_{10}H_{15}NaO} + \underset{\text{sodioborneol}}{C_{10}H_{17}ONa}$$

secondo la quale si sarebbero dovuti ottenere da gr. 152 di canfora gr. 77 di borneol e gr. 98 di acido canfocarbonico.

E nemmeno a quella proposta recentemente da Brühl [3]:

$$3C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CO\end{array}\right. + 4Na = \underset{\text{sodiocanfora}}{C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CNa\\ \|\\ CONa\end{array}\right.} + \underset{\text{sodioborneol}}{2C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH_2\\ |\\ CHONa\end{array}\right.}$$

(1) Per togliere dal toluene la canfora che conteneva disciolta lo lavavo con acido solforico diluito (4 : 1) e poscia con acqua.

(2) Ad evitare che la canfora solidificandosi ostruisse la canna del refrigerante non facevo passare corrente d'acqua nel manicotto.

(3) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1891, 3384 e seg.

Secondo questa equazione soltanto i $^3/_4$ di gr. 152 di canfora sarebbero entrati in reazione, cioè gr. 114, di cui $^2/_3$ avrebbero fornito borneol e $^1/_3$ acido canfocarbonico; si sarebbero perciò dovuti ottenere gr. 78 di borneol e gr. 49 di acido canfocarbonico.

L'acido canfocarbonico così preparato lo purificai cristallizzandolo ripetute volte dall' acqua calda a 80°. Si deposita subito in bellissimi aghi incolori, p. f. 125-126°.

Preparazione dell'acido canfocarbonico col metodo di Brühl.

Anche quì ho seguito le indicazioni date dall' autore [1]. Però siccome non avevo a mia disposizione una macchina a dividere sodio, sono riuscito ad ottenere sodio in fili capillari nel modo seguente.

In un mortaio a fondo piatto riducevo sotto il toluene assoluto dei pezzettini di sodio in lamine sottilissime, poscia col taglio di una lastra di vetro facevo presa di una striscia della lamina dello spessore di circa mezzo millimetro, ciò che valeva pure a fissarla, e inclinando successivamente per angoli minori la lastra sul fondo del mortaio, con un coltello tagliavo facilmente quella striscia in 5-6 fili veramente capillari. A questo modo riusciva anche a far presto.

Il sodio così tagliato prima di usarlo per la reazione lo lavavo con etere assoluto.

Ebbene, adoperando, secondo Brühl, gr. 46 di sodio ($^4/_2$ di atomo in grammi) per gr. 228 di canfora ($^3/_2$ di molecola in grammi) disciolta in circa litro 1 $^1/_2$ di etere assoluto constatai sempre in parecchie preparazioni che una notevole quantità di sodio restava inalterato per quanto continuassi a riscaldare quando la reazione diventava lenta.

Il rendimento è tanto maggiore, quanto più tumultuosa si lascia compire la reazione.

Lo strato etereo che separai dalla soluzione acquosa dei sali sodici dei due acidi carbonici lo lavai con acqua; distillai l' etere a bagno maria e il residuo, scarso, lo distillai a vapor d' acqua.

[1] Berichte d. deut. chem. Gesell. 1891, 3384.

Passò anche in questo caso un po' di canfora e per quanto abbia spinta la distillazione restò della sostanza bianca, non volatile, che raccolsi e cristallizzai pure dal miscuglio di acido acetico ed acqua (1 : 1).

Cristallizza subito in magnifici prismi, lunghi un centimetro e più, che si alterano facilmente anche per l'azione del solvente. Incomincia a rammollirsi a 110°, fonde a 125-130°.

Per quello che dirò in seguito io credo che questo sia un prodotto di condensazione della canfora, forse il canfopinacone. Non dispero poterne ottenere un maggior rendimento per studiarlo estesamente e ricercare se esso è identico o isomero all'altro corpo di cui avanti ho fatto cenno.

L'acido canfocarbonico preparato con questo metodo sia per i caratteri cristallografici che per il punto di fusione, 125-126°, si mostra perfettamente identico a quello preparato col metodo di Baubigny.

Preparazione dell'acido canfocarbonico dalla bromocanfora.

Ho seguito in questa ricerca due metodi: col primo ho fatto agire sulla sodiocanfora formatasi la CO_2, col secondo ho fatto agire simultaneamente sulla bromocanfora disciolta nel toluene Na e CO_2. Siccome i risultati non differiscono descrivo soltanto il primo.

In un pallone asciutto versai gr. 23 di sodio (1 at. in gr.) tagliato sotto il toluene in fili sottili e gr. 500 circa di toluene anidro e dopo aver fatto ricadere per circa un'ora, ad eliminare ogni traccia di umidità, lasciai raffreddare e aggiunsi gr. 115,5 ($^1/_2$ mol. in gr.) di bromocanfora polverizzata e anidra, chiudendo il refrigerante con valvola ad acido solforico. A freddo non avvenne reazione, essa s'iniziò vicino al punto d'ebollizione del solvente e divenne subito energica tanto che fui costretto a spegnere la lampada e togliere il pallone dal bagno d'olio.

Durò tale per circa dieci minuti tenendo il pallone prima fuori e poi dentro il bagno d'olio senza riscaldare; poscia accesi di nuovo la lampada. La massa divenne bruno-oscura e, per quanto si poteva scorgere, gran parte del sodio s'era spento. Però ad evitare che restasse del sodio inattaccato riscaldai a ricadere per circa 6 ore.

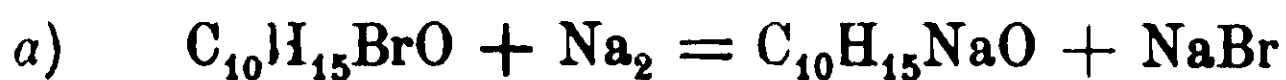
La dimane sulla poltiglia riscaldata a 80-90° feci passare per 1-2 ore una rapida corrente di CO_2 anidra. Dopo circa 15′ la poltiglia diventò molto densa e difficilmente si poteva agitare. Lasciai raffreddare in corrente di CO_2, e versai poscia nel pallone del ghiaccio pesto (1 Kg.). Il toluene che si separa evita una possibile accensione per qualche pezzettino di sodio rimasto inattaccato. Lavai il toluene con altra acqua.

Col riposo dalla soluzione acquosa precipitarono gr. 9 circa di borneol grezzo (che cristallizzato fondeva a 204-206°). Eliminato questo, acidificando con HCl diluito (1 : 1) fin dalle prime gocce precipitò una massa bianca cremosa. Quando la reazione cominciava a diventare acida filtrai per eliminare questa resina e aggiunsi HCl sino a reazione fortemente acida. Precipitarono circa gr. 13 di acido caufocarbonico grezzo, e dal filtrato con etere ne estrassi circa gr. 20.

Quest'acido canfocarbonico lo purificai cristallizzandolo ripetute volte dall'acqua a 80°. Anch'esso per i caratteri cristallografici e il punto di fusione si mostra identico a quelli preparati coi metodi di Baubigny e di Brühl.

Non si può interpretare l'azione del Na e CO_2 sulla bromocanfora semplicemente con le equazioni :

$$a) \quad C_{10}H_{15}BrO + Na_2 = C_{10}H_{15}NaO + NaBr$$

$$b) \quad C_{10}H_{15}NaO + CO_2 = C_{10}H_{15}O . CO_2Na$$

poichè in esse non troverebbero spiegazione la formazione di notevole quantità di borneol (circa il 12 %) e di canfora. Fu tale difficoltà che mi condusse a trovare nella soluzione toluica una nuova sostanza la quale si forma in questo processo, ne è anzi uno dei prodotti principali ed era sfuggita ad altri chimici.

Distillando la soluzione toluica a vapor d'acqua, passò prima il toluene, che conteneva poca canfora, poscia canfora (circa gr. 8) e per quanto abbia spinto la corrente del vapore acqueo rimasero nel pallone gr. 16 circa di una sostanza gialla, di aspetto resinoso. Essa è solubilissima in tutti i solventi ordinarî; dopo varî tentativi riuscii a cristallizzarla sciogliendola all'ebollizione in un miscuglio di alcool e acqua (circa 2 : 1). Col riposo di qualche giorno sulle pareti del bicchiere sovrastanti alla soluzione e nel

fondo si deposita spesso in forme dendritiche una bellissima sostanza gialla. Si continua a purificare ricristallizzandola dallo stesso solvente, così la forma dendritica diventa più netta. Se allora si cristallizza da un miscuglio a parti uguali di acido acetico e acqua si deposita in bellissime squamette gialle, colore che conserva sempre, p. f. 150°. Da alcune combustioni e determinazioni di peso molecolare col metodo di Raoult ho ricavato finora valori per la formola grezza $(C_{10}H_{15}O)_2$. Senza dubbio è questo un prodotto di condensazione da paragonarsi ai pinaconi. Io sono già riuscito, modificando un po' il processo, ad avere un rendimento del 50 % della quantità teorica e ne ho preparato una certa quantità per studiarlo estesamente.

Acido bromocanfocarbonico.

Quest'acido fu preparato da J. de Santos e Silva facendo agire direttamente il bromo sull'acido canfocarbonico (1). Avviene però in questo modo con l'innalzamento della temperatura una parziale decomposizione.

Io l'ho preparato invece facendo agire il bromo sulla soluzione in alcool assoluto di acido canfocarbonico. La reazione avviene subito e il rendimento è teoretico.

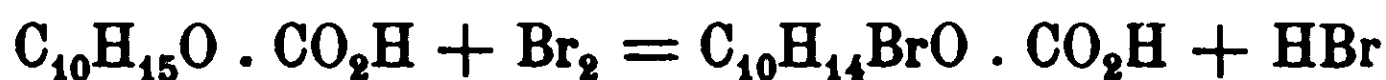
Disciolsi gr. 10 di acido canfocarbonico (1 mol.) in circa gr. 30 di alcool assoluto — la soluzione avviene con raffreddamento — e vi versai a poco a poco gr. 8 (2 at.) di bromo, agitando sempre. La soluzione non arriva mai a scolorarsi completamente e la temperatura sale sino a 30-40°; si evita, se occorre, che avvenga un riscaldamento maggiore. In pochi minuti la reazione è completa. Si lascia raffreddare e poichè constatai in un saggio fatto che si eran pure formati piccole quantità di prodotti di bromurazione e di ossidazione dell' alcool, trattai il prodotto della reazione con soluzione di carbonato sodico al 10 % : l'acido si discioglie e rimane in fondo al pallone un po' di olio. Si filtra, si acidifica con H_2SO_4 diluito ; si ottiene un precipitato voluminoso polverulento che si raccoglie tosto in fondo al pallone. Si filtra e si lava con acqua.

(1) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1873, 1092.

L'acqua a 80° ne scioglie pochissimo senza alterarlo e filtrando col raffreddamento si depositano soltanto pochissimi cristalli. Cristallizza bene da un miscuglio a parti uguali di alcool e acqua riscaldato a 60°. Se invece si riscalda sino a 75-80° se ne scioglie troppo, senza decomporsi, e filtrando precipita prima oleoso e poscia si rappiglia in massa cristallina.

Si presenta in piccoli aghi prismatici, alquanto trasparenti, pesanti, fonde a 109-110° decomponendosi.

La reazione avviene secondo l'equazione :

$$C_{10}H_{15}O \,.\, CO_2H + Br_2 = C_{10}H_{14}BrO \,.\, CO_2H + HBr$$

L'acido bromocanfocarbonico preparato dai tre campioni diversi di acido canfocarbonico presenta i medesimi caratteri cristallografici e il medesimo punto di fusione [1].

Decomposizione dell'acido bromocanfocarbonico in bromocanfora.

L' acido bromocanfocarbonico se viene bollito con acqua si decompone nettamente in bromocanfora e CO_2 :

$$C_{10}H_{14}BrO \,.\, CO_2H = C_{10}H_{15}BrO + CO_2$$

Dalla decomposizione dei tre campioni di acido bromocanfocarbonico ottenni sempre la medesima bromocanfora ordinaria, punto di fusione 76°.

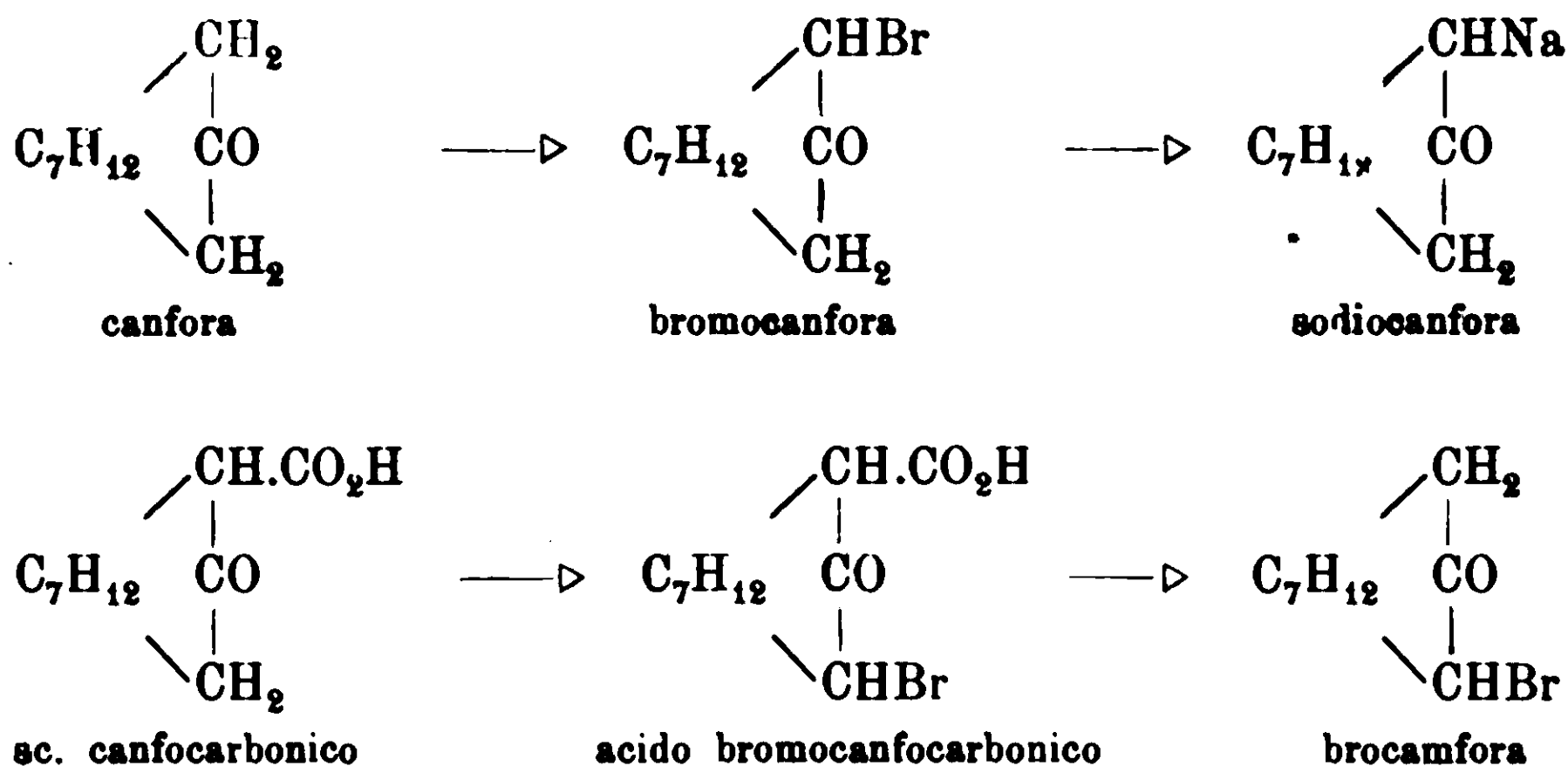
Resta così provato che *gli acidi canfocarbonici che si ottengono col metodo di Baubigny e di Brühl dalla canfora e quello che si ottiene dalla bromocanfora sono identici.*

Se partiamo quindi dalla bromocanfora ordinaria, passando per la seguente trafila : sodiocanfora ——▷ acido canfocarbonico ——▷ acido bromocanfocarbonico, ritorniamo alla medesima bromocanfora da cui siamo partiti.

Questo fatto si può spiegare in due modi :

1° Ammettendo che la molecola della canfora sia disposta

[1] Spero di quest'acido poter pubblicare quanto prima uno studio esteso.

simmetricamente rispetto al carbonile, come riesce evidente dai seguenti schemi:

2° Ammettendo delle trasposizioni molecolari, e in questo caso tutte le formole si prestano, anzi se vogliamo supporre che il Br e il CO_2H si trovino legati al medesimo atomo di carbonio nell'acido bromocanfocarbonico, come si sarebbe costretti ad ammettere con la formola di Kekulé o di Bredt, partendo dalla bromocanfora ordinaria o cis-bromocanfora e passando per quella trafila avremmo dovuto ottenere la transbromocanfora di Mahrs [1], ciò che nel fatto non è. Nè si dica che sia avvenuta una metatesi nel passaggio dalla bromocanfora in sodiocanfora e in acido canfocarbonico, e che perciò il carbossile nell' acido canfocarbonico occupi la posizione trans, perchè tutti i composti trans della canfora cristallizzano difficilmente e sono poco duri, mentre l' acido canfocarbonico ha i caratteri perfettamente opposti.

La stessa osservazione è stata fatta da Bayer a proposito degli acidi derivati dall'essaidrobenzina e da Beckmann [2] per le ossime del mentone.

Quindi le formole che attorno al CO oltre ad un CH_2 contengono un CH o altro CH_2 si prestano meglio per ispiegare la trasposizione.

[1] Journ. Ch. Socy. 1890, I, 828.
[2] Ann. d. Ch. 250, 322.

APPENDICE.

Con la formola di costituzione della canfora che io ho proposto ho mostrato come senza il bisogno di ricorrere a tutte quelle trasposizioni di atomi, di radicali e di legami, di cui oggi si fa abuso e che spesso soltanto inceppano il eammino, si potevano spiegare secondo i noti processi della chimica tutte le reazioni svariate della canfora e suoi derivati conosciute fino allora. Ho tentato così di rompere le pastoie che tengono legate spesso troppo strettamente alle antiche ipotesi [1], ed ho voluto riportare la questione nel terreno della ricerca calma e serena.

Se poi la formola che io ho proposto rappresenti, secondo le attuali teorie, la vera costituzione della canfora o si debba modificare, se quella sia la giusta via per la soluzione del problema o altra se ne debba scegliere lo mostreranno le ricerche di controllo da me intraprese ai fatti che soltanto con la mia ipotesi si possono prevedere e la critica dei fatti scoperti da altri chimici.

In un campo così vasto e difficile, in cui si è lavorato costantemente per quasi un secolo e la messe raccolta è copiosa e il contributo annuale abbondante così sempre sono procedute le ricerche. V. Meyer, Hlasiwetz, Kekulé circa venti anni addietro hanno prima emesso le loro nuove ipotesi e poscia le hanno controllate con le esperienze. Se tutte quelle formolo si sono dimostrate in seguito insufficienti, hanno però dato la spinta a nuove ricerche apportatrici di luce. Lo stesso hanno fatto successivamente gli altri chimici.

Mi si permetterà pertanto che risponda alla sola obiezione che è stata mossa finora alla formola di costituzione da me proposta, e che passi brevemente in rassegna i fatti e le idee nuove che si sono accumulati dopo l'ultima mia pubblicazione.

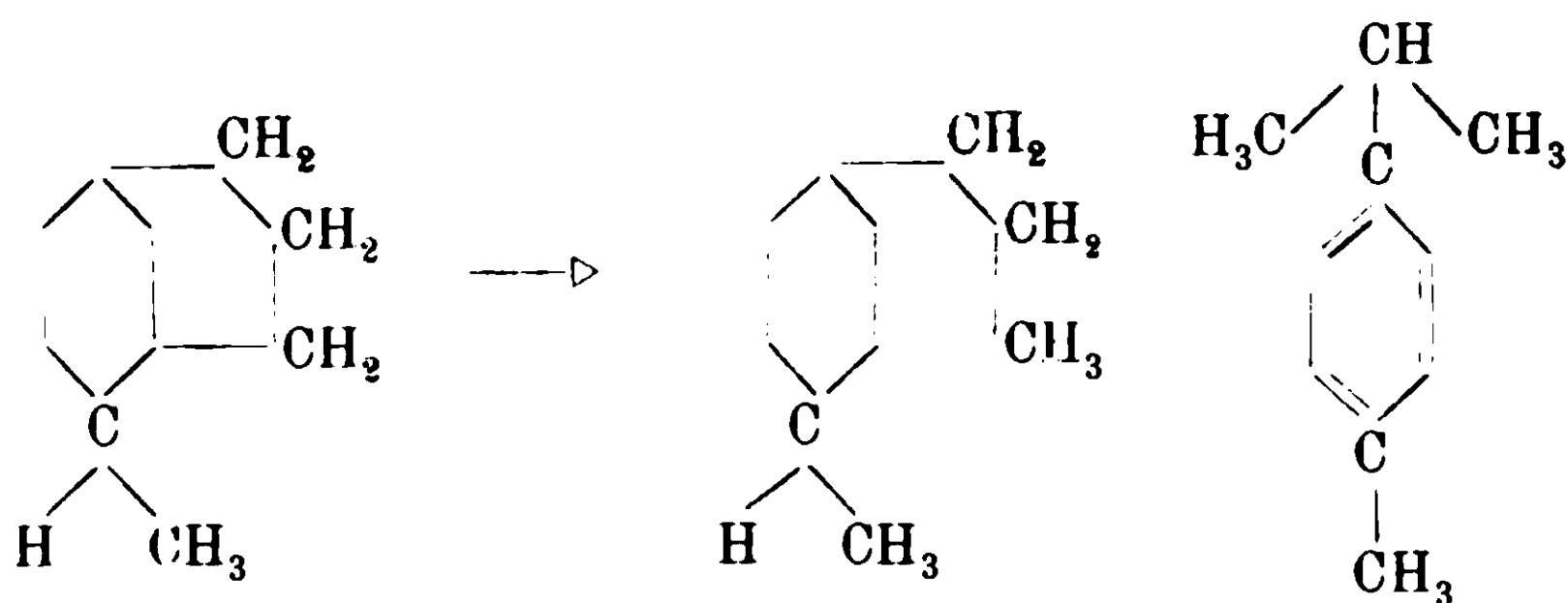
L' obiezione si riferisce ad una scoperta posteriore alla pre-

(1) Basta eitare in proposito il fatto ohe dopo l' ipotesi di Kekulé ohe la canfora era nn derivato del tetraidrocimene, quasi tatti gl'idrocarburi ohe si ottenevano per diverse vie dalla oanfora a priori può dirsi, dal suo punto d' ebollizione, venivano considerati come oimene, finchè Armstrong per il primo dimostrò il contrario. Uno sguardo ai quadri sinottici annessi al mio lavoro, ohe ho avanti citato, conferma la mia asserzione.

sentazione del mio lavoro citato alla direzione di questo periodico ed è che il cimene che dalla mia formola si può ricavare contiene il propile, mentre Widmann [1] ha dimostrato che il cimene ordinario è con l'isopropile.

Non credo fermamente che questa obiezione sia così grave, come sembrerebbe a prima giunta, per diversi motivi, tra i quali cito i seguenti:

1° Non è strano supporre che allo stato nascente della molecola, avvenuta cioè la rottura di un esagono e la formazione dei doppi legami, il propile passi in isopropile più stabile rispetto al nucleo:

CH_2 CH_2 CH_2 C H CH_3 ——▷ CH_2 CH_2 CH_3 C H CH_3 CH H_3C C CH_3 C CH_3

Ciò dovrebbe accadere appunto per l'attrazione che l'esagono della benzina formatosi (il quale, come è noto, possiede proprietà negative) esercita sulle catene laterali (radicali positivi).

In appoggio di questa ipotesi basta rammentare che tutti gli idrocarburi omologhi superiori della benzina che si ricavano sia dalla distillazione del catrame, sia da altri prodotti naturali, se non hanno un'altra catena chiusa, contengono a preferenza o piccole catene laterali o catene iso. Questo e' indica la tendenza ad un determinato equilibrio stabile che ha la materia nell'orientarsi allo stato nascente. Nella serie della naftalina e della chinolina poi, dove potrei trovare dei termini di paragone con la mia formola, mancano, per quanto io sappia, ricerche in questo senso.

2° Non è stato cercato finora attentamente se nel fatto assieme al cimene con l'isopropile si formi anche cimene col propile normale, prodotto che prima del lavoro di Widmann non era bene conosciuto. Occorrerà quindi ritornare sullo studio degl'idrocarburi

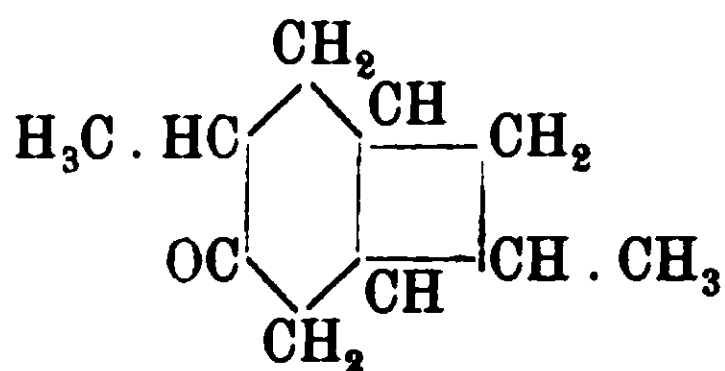
(1) Ber. d. deut. ch Gesell. 1891, 439.

molteplici che si formano per l'azione dei diversi agenti disidratanti sulla canfora, operando su grandi quantità di materiale. È ciò che io mi lusingo di poter fare quando il tempo e le condizioni finanziarie del laboratorio me lo concederanno.

3° Non so poi persuadermi perchè alcuni chimici si preoccupino esclusivamente del cimene con l'isopropile, trascurando gli altri idrocarburi che si formano dalla canfora, quando è noto che per l'azione di alcuni disidratanti ($ZnCl_2$, J) di cimene non se ne ricavano nemmeno tracce [1]. E su questo io credo che abbia detto a bastanza.

Brühl, in una serie di ricerche fisico-chimiche pubblicate nei Berichte del 1891 e 1892, ha cercato di sostenere la formola di Bredt e inoltre due nuove formole di costituzione della canfora si sono pubblicate una da Normann Collie e l'altra da Bouveault. Tutti i risultati delle ricerche fisico-chimiche di Brühl trovano ugualmente spiegazione completa nelle mie formole e con le argomentazioni che egli ha addotto in sostegno della formola di Bredt, come ha notato bene Wallach [2], non ha fatto altro che ribadire argomenti già noti, e che io ho altrove largamente discussi.

Normann Collie ha proposto per la canfora il seguente schema [3]:

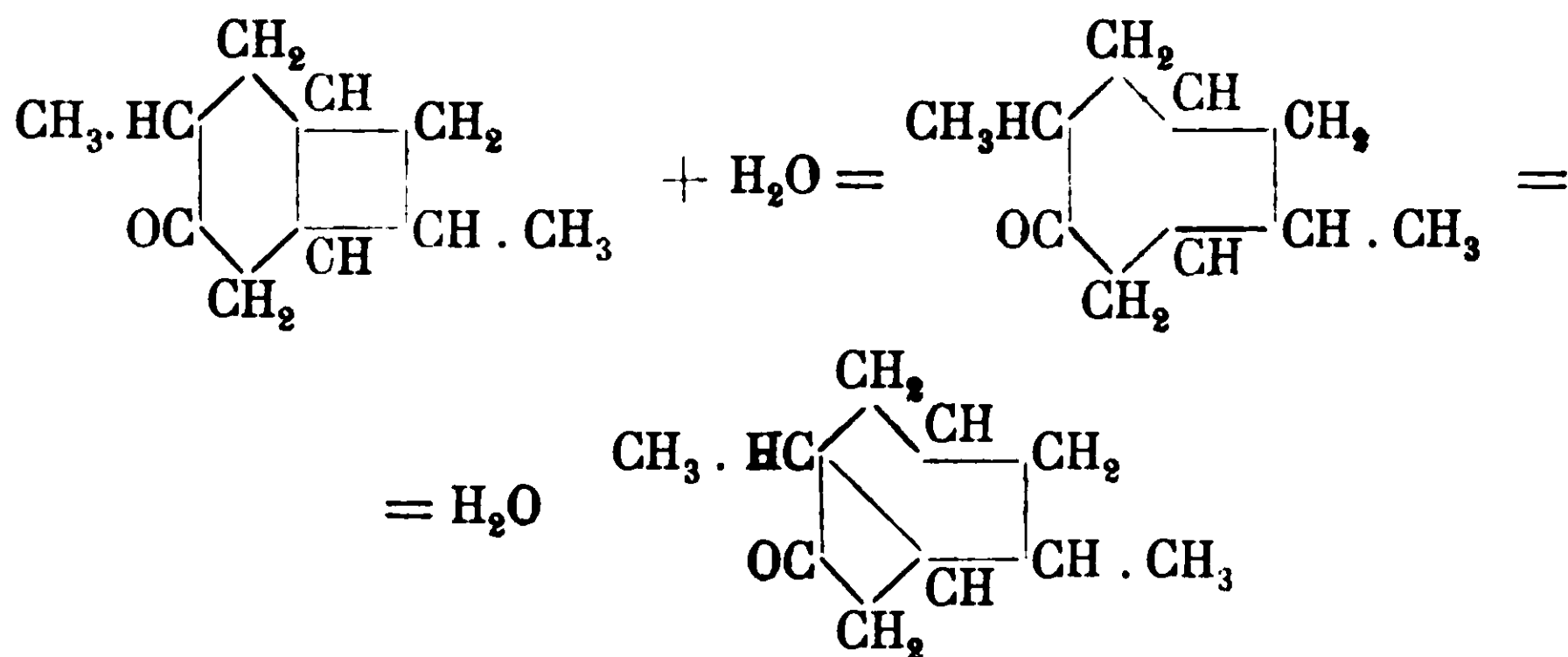
```
             CH2
            /   \
H3C . HC /       \ CH ——— CH2
         |        |        |
      OC \        / CH ——— CH . CH3
            \   /
             CH2
```

Questa formola: 1° non spiega l'isopropile del m-cimene; 2° delle dimetiletilbenzine lascia prevedere soltanto quella in cui CH_3, CH_3 e C_2H_5 stanno fra loro in posizione 1, 3, 4 — isomero che o non si forma affatto o soltanto in piccola quantità [4] — mentre non

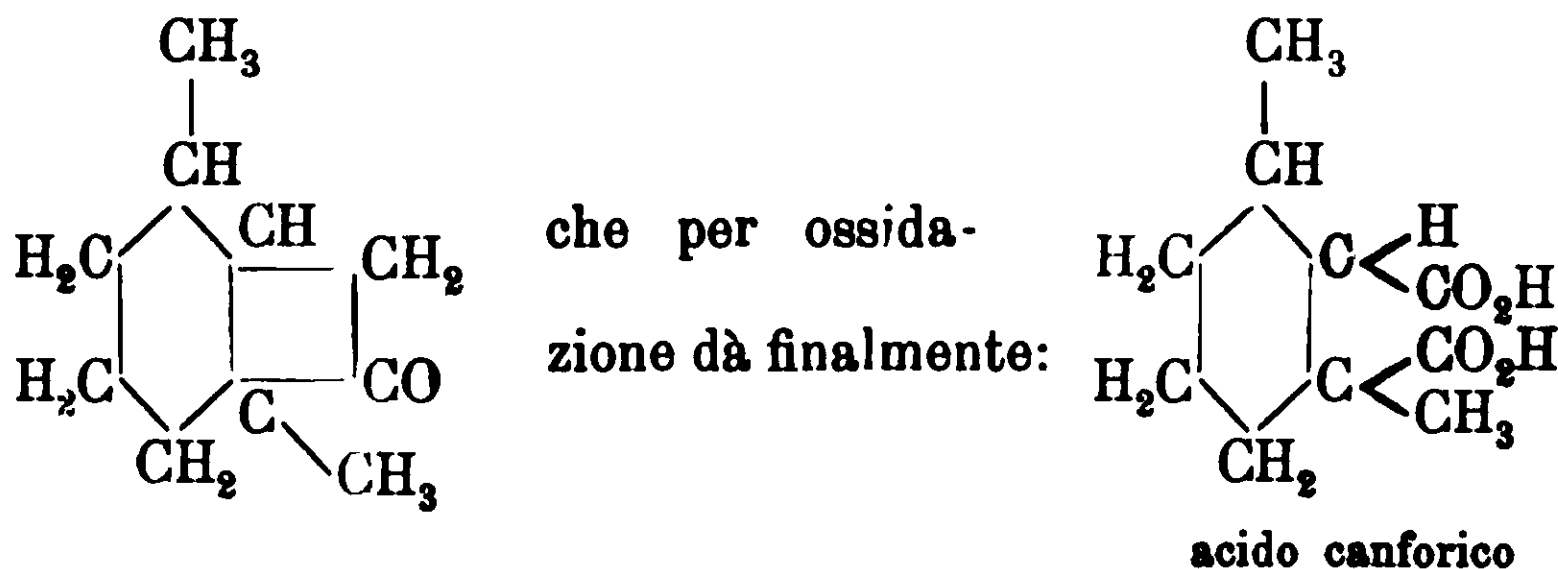
(1) Vedi i miei quadri sinottici, Gazz. ch. 1891, p. 532.
(2) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1892, p. 820.
(3) " " " " 1892, p. 1108.
(4) Berichte 1890, 2346.

spiega gli altri due isomeri nei quali CH_3, CH_3 e C_2H_5 stanno fra loro in posizione 1, 2, 4 e 1, 4, 5 e che sono i prodotti principali e quasi esclusivi dell'azione del cloruro di zinco sulla canfora ([1]).

Tralasciando poi altre osservazioni mi fermo all'interpretazione che l'A. dà dei processi d'idratazione e di ossidazione della canfora. Basta riportare le formole senza commenti:

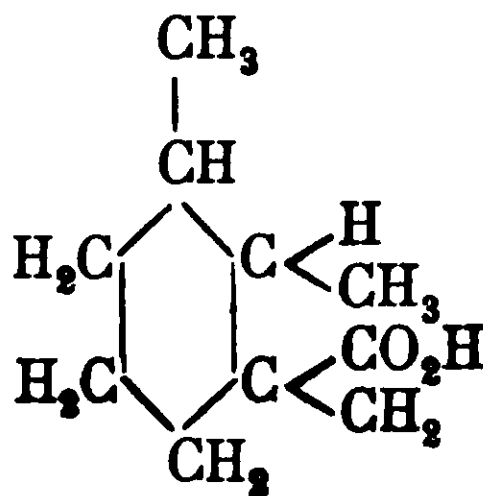
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3.HC \diagup \diagdown CH - CH_2 \\ | \qquad | \qquad | \\ OC \diagdown \diagup CH - CH.CH_3 \\ CH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3HC \diagup \diagdown CH - CH_2 \\ | \qquad | \qquad | \\ OC \diagdown \diagup CH - CH.CH_3 \\ CH_2 \end{array} =$$

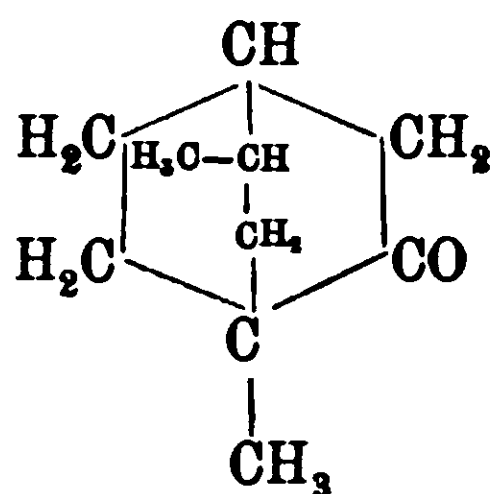
$$= H_2O \quad \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_3.HC \diagup \diagdown CH - CH_2 \\ | \diagdown \qquad | \\ OC \diagdown \diagup CH - CH.CH_3 \\ CH_2 \end{array}$$

l'ultima formola è equivalente a quest'altra:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown CH - CH_2 \\ | \qquad | \qquad | \\ H_2C \diagdown \diagup C - CO \\ CH_2 \quad \diagdown CH_3 \end{array} \quad \text{che per ossidazione dà finalmente:} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown C < \begin{matrix} H \\ CO_2H \end{matrix} \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \diagup C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_3 \end{matrix} \\ CH_2 \end{array}$$

acido canforico

Tutte queste trasposizioni diventano poi tanto più strane perchè si conosce che per idratazione della canfora si forma un corpo ben definito — l'acido canfolico — al quale lo stesso autore per le relazioni che legano questo acido al canforico non può fare poi a meno di attribuire la formola:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ H_2C \diagup \diagdown C < \begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix} \\ | \qquad | \\ H_2C \diagdown \diagup C < \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2 \end{matrix} \\ CH_2 \end{array}$$

(1) l. c.

Bouveault [1] ha proposto per la canfora la formola seguente :

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & H_3C-CH & CH_2 \\ & CH_2 & \\ H_2C & & CO \\ & C & \\ & CH_3 & \end{array}$$

L' a. ha adottato cioè il mio concetto che nella formola di costituzione della canfora esista un doppio nucleo essametilenico, però ha messo il legame dei due esagoni in posto para, restando così due metili come catene laterali.

Essa però non spiega :

1° la formazione del metacimene;

2° per le dimetiletilbenzine soggiace alla medesima osservazione fatta alla formola di Normann Collie.

Per gli acidi canfolico e canforico l' a. crede che sia prematura per ora la scelta tra le due serie di formole che se ne possono ricavare:

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & CH & CH_2 \\ H_2C & CH_3\ CH_3 & CO \\ & C & \\ CH_3 & & OH \end{array}$$

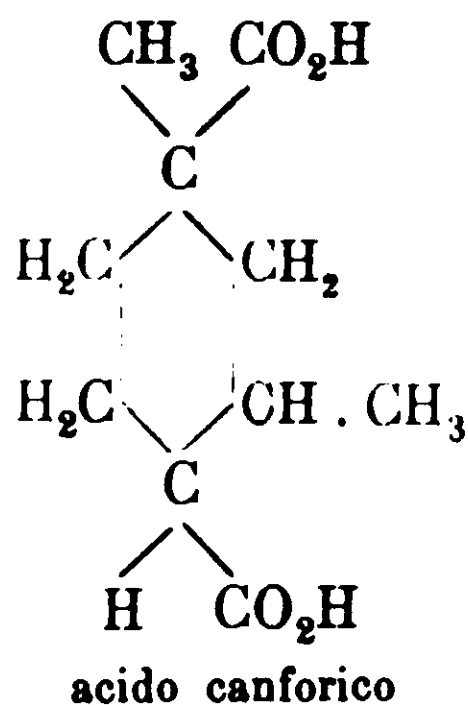
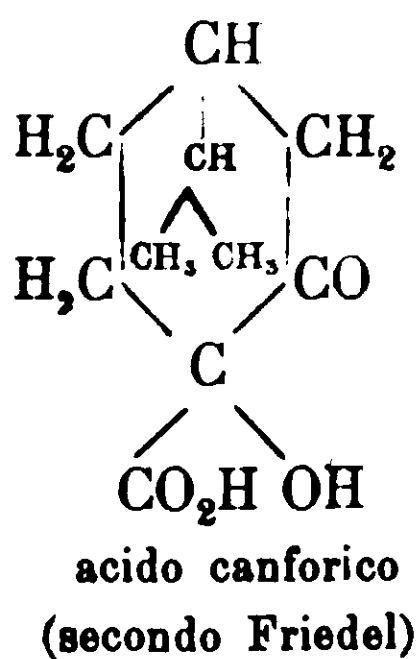
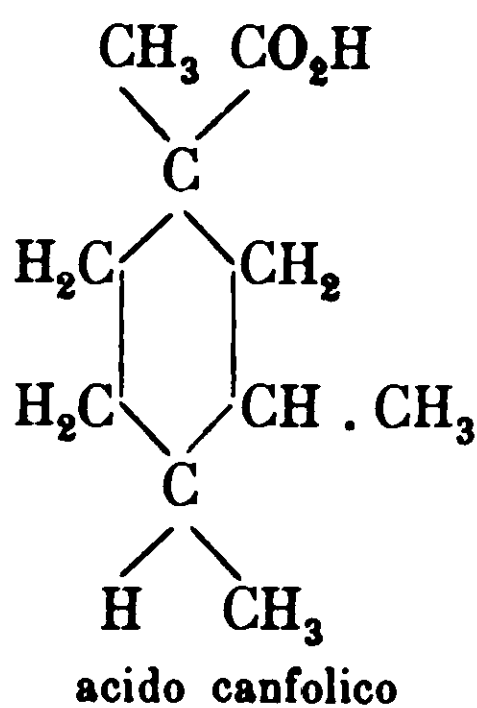
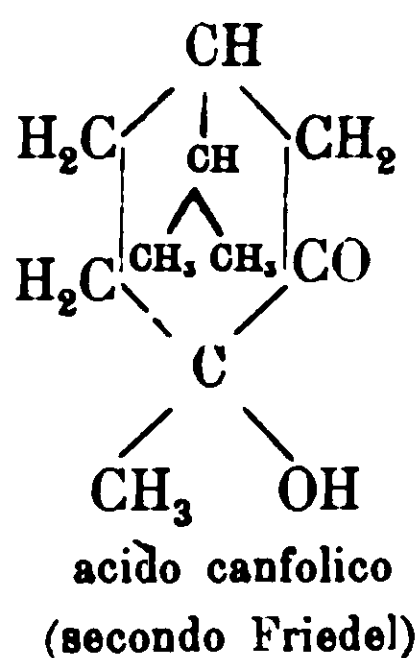
acido canfolico
(secondo Friedel)

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CO_2H \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH\ .\ CH_3 \\ & C & \\ H & & CH_3 \end{array}$$

acido canfolico

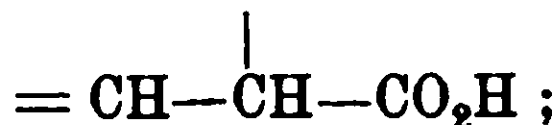
$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ H_2C & CH & CH_2 \\ H_2C & CH_3\ CH_3 & CO \\ & C & \\ CO_2H & & OH \end{array}$$

acido canforico
(secondo Friedel)

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CO_2H \\ & C & \\ H_2C & & CH_2 \\ H_2C & & CH\ .\ CH_3 \\ & C & \\ H & & CO_2H \end{array}$$

acido canforico

(1) Bull. soc. ch. 3e ser. t. 7, 527.

Però si può dire che nè l'una nè l'altra serie di formole spiega le recenti ricerche di Errera ([1]) suli' acido canfolico per le quali si è indotti ad ammettere nell' acido canfolico il gruppo:

$$= CH-\overset{|}{C}H-CO_2H\ ;$$

e per l'acido canforico la formola con due carbossili in posizione para tra di loro non spiegherebbe la facile formazione dell'anidride canforica.

Finalmente dei fatti che in questo periodo di tempo si sono scoperti accennerò soltanto a quelli che hanno un' importanza decisiva più per una formola che per un'altra.

E in quanto agli eteri acidi isomeri che Friedel ([2]) prima e poi Brühl ([3]) hanno ricavato dall'acido canforico, non nego la difficoltà che s'incontra a spiegarli con la formola che io ho proposto per l'acido canforico, tanto più perchè mancano finora dei termini di paragone.

Io intanto ho incominciato a preparare l' acido metafenilendiacetico, che idrurato o mi porterà alla sintesi dell'acido canforico o arrecherà molta luce su questa questione. E la formola della canfora che io ho proposto e tanto facilmente, dirò così, malleabile, che non sarà difficile, se mai il caso lo richiederà, interpretare in modo diverso il processo d'ossidazione. Intanto con le belle ricerche di Errera, citate sopra, è stato dimostrato, che nell'acido canfolico deve esistere il gruppo $=CH-\overset{|}{C}H-CO_2H$, che perciò deve trovarsi pure nell'acido canforico, e ciò conferma le formole da me proposte.

Un' ultima osservazione farò a proposito della pubblicazione di Koenigs e Eppens ([4]) sul forone $C_9H_{14}O$, che si ottiene dalla distillazione secca del canforato di calcio

Questi chimici dopo aver dimostrato che esso è un composto saturo e per ossidazione dà l' acido α-metilglutarico, concludono dicendo che le loro ricerche confermano la formola Meyer-Ballo per l'acido canforico.

Però io non vedo come si possa spiegare con tale formola, la quale

([1]) Gazz. chim. ital. 1892, Vol. I, p. 205; Vol. II, p. 109.

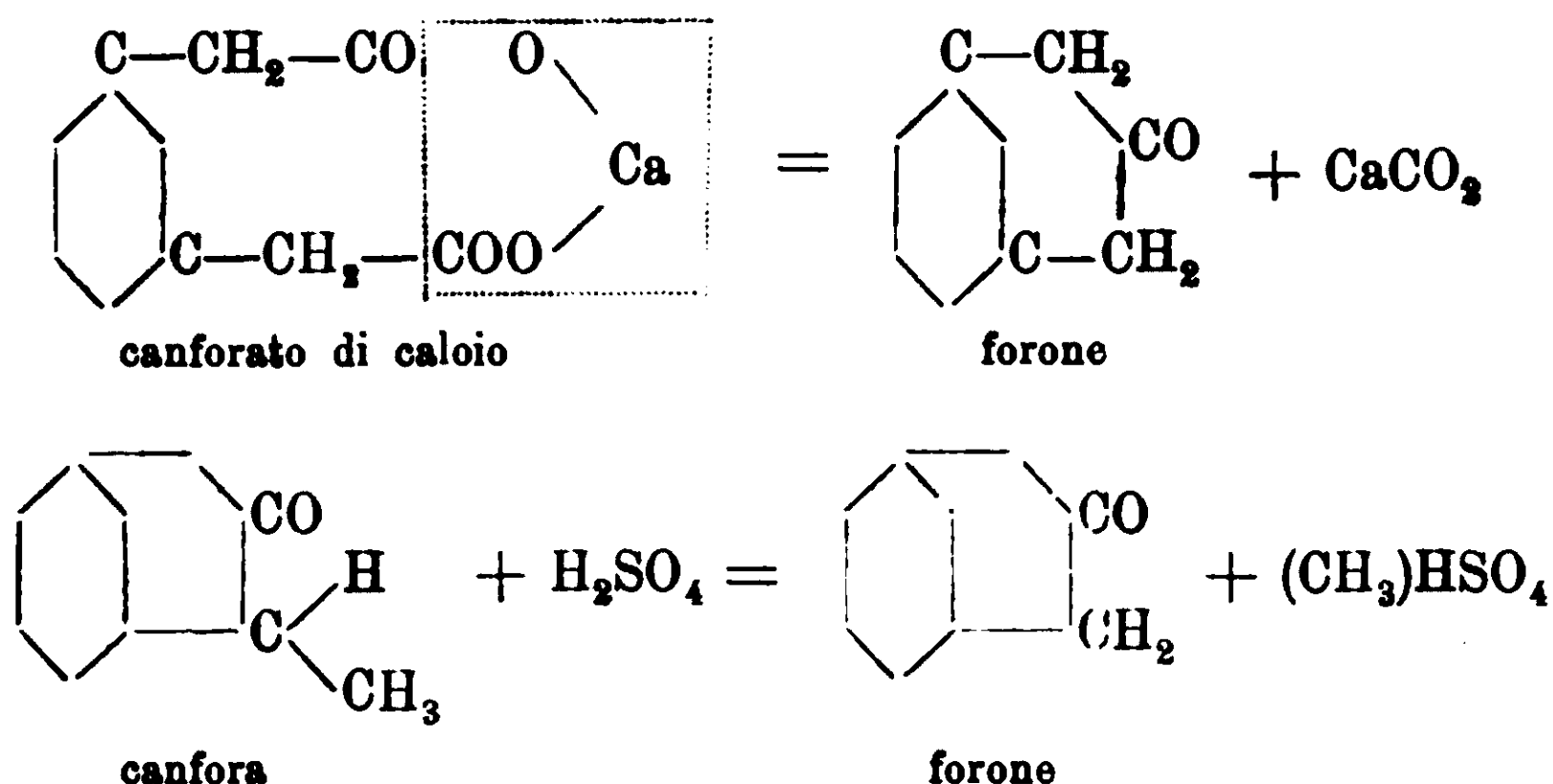
([2]) Comptes Rendus t. 113, p. 825.

([3]) Berichte d. deut. ch. Ges. 1892, p. 1796.

([4]) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1892, 260.

si fa derivare da quella di Bredt, che dalla canfora per azione dell'H_2SO_4 si ottiene il medesimo forone [1], assieme ad idrocarburi che si formano per l'azione disidratante dell'acido. Ciò riesce invece evidente con gli schemi che io ho proposto :

```
C—CH2—CO | O\           |          C—CH2
/\       |    \         |          /\    \
|  |     |      Ca      |   =     |  |    |CO      + CaCO3
\/C—CH2—|COO /          |         \/C—CH2
canforato di calcio                forone

 /\ ‾‾‾\CO                          /\ ‾‾‾\CO
|  |    |  /H    + H2SO4 =         |  |    |         + (CH3)HSO4
 \/ ———C<                           \/ ———CH2
          \CH3
canfora                             forone
```

Il forone sarebbe quindi il termine di passaggio dal nucleo essametilenico semplice dell' acido canforico a quello essametilenico doppio della canfora.

Palermo. Istituto chimico della R. Università, Ottobre 1892.

Ricerche sul gruppo della canfora ;

nota V di G. ODDO.

(*Giunta l'8 ottobre 1892*).

TRASFORMAZIONE DELL'ACIDO CANFOCARBONICO IN ISONITROSOCANFORA. — (*Contributo per la funzione chetonica dell'ossigeno della canfora.*)

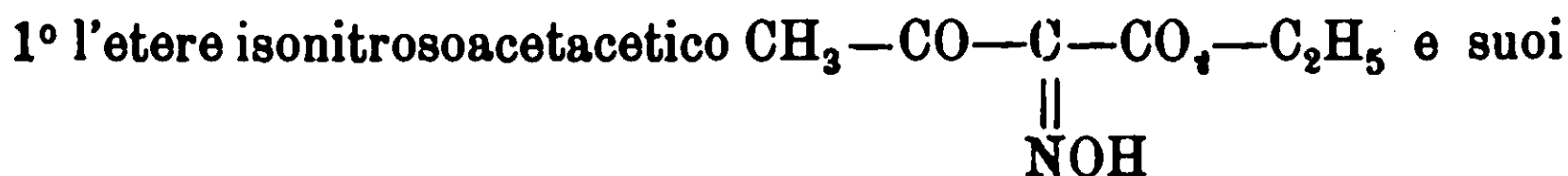
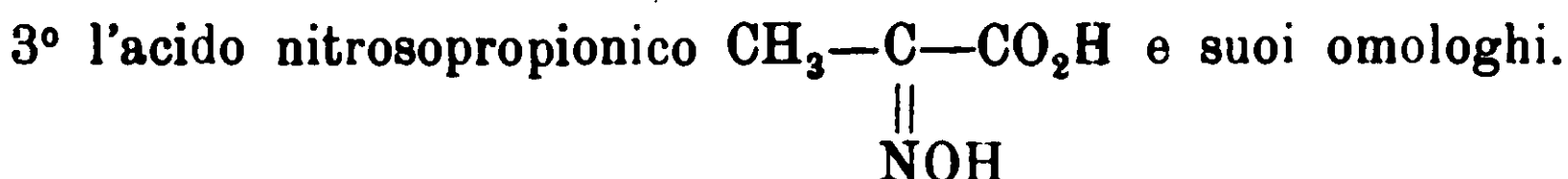
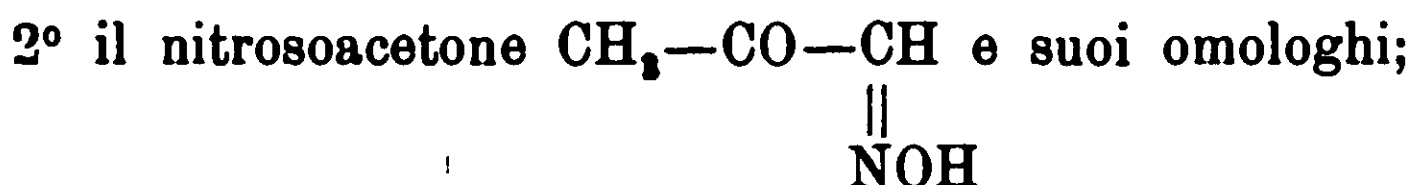
V. Meyer e i suoi allievi in una serie di lavori importanti incominciati a pubblicare nel 1878 [2] hanno dimostrato che l'acido

(1) Ann. Ch. Pharm. **123**, 298 e **164**, 90.

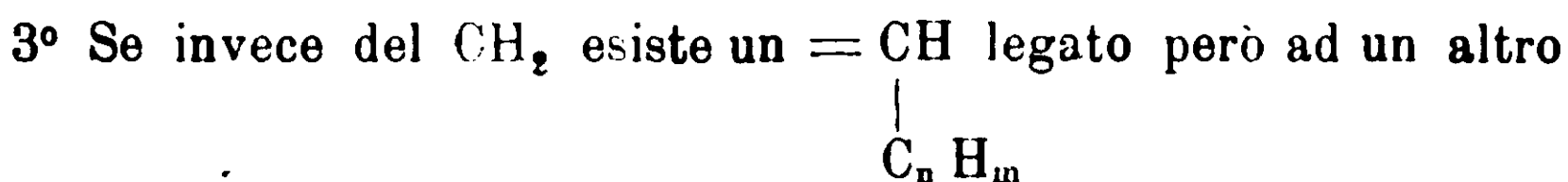
(2) Berichte d. deut. ch. Gesell. 1878, p. 360, 692; 1879, p. 2290; 1880, p. 1116; 1881, p. 1461, 1150, 2158; 1882, p. 1047, 1050, 1057, 1059, 1326, 1525; 1871, p. 2786, 3067 etc.

nitroso agisce sull'etere acetacetico e suoi omologhi dando origine a tre serie diverse di prodotti di sostituzione:

1° l'etere isonitrosoacetacetico $CH_3-CO-\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}-CO_2-C_2H_5$ e suoi omologhi;

2° il nitrosoacetone $CH_3-CO-\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{CH}$ e suoi omologhi;

3° l'acido nitrosopropionico $CH_3-\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}-CO_2H$ e suoi omologhi.

Avviene la formazione di un prodotto anzichè di un altro sotto condizioni molecolari diverse, cioè:

1° Se nella molecola esiste il gruppo metilenico CH_2 tra il carbonile CO e il carbossile CO_2H e l'acido chetonico è allo stato di etere [1], la molecola non si decompone, ma soltanto i due atomi di idrogeno del CH_2 vengono sostituiti dal gruppo isonitroso $= NOH$.

2° Se, pur esistendo il gruppo CH_2, l'acido chetonico è allo stato libero [1], avviene subito la decomposizione chetonica con sviluppo di CO_2, assieme alla introduzione del radicale $= NOH$.

3° Se invece del CH_2 esiste un $= \underset{\underset{C_n H_m}{|}}{CH}$ legato però ad un altro radicale facilmente eliminabile (come il carbossile), secondo che si fanno variare le condizioni dell'esperienza [2] si ottiene assieme alla introduzione del gruppo isonitroso $=NOH$ la decomposizione chetonica (che è la più comune) o la decomposizione acida della molecola.

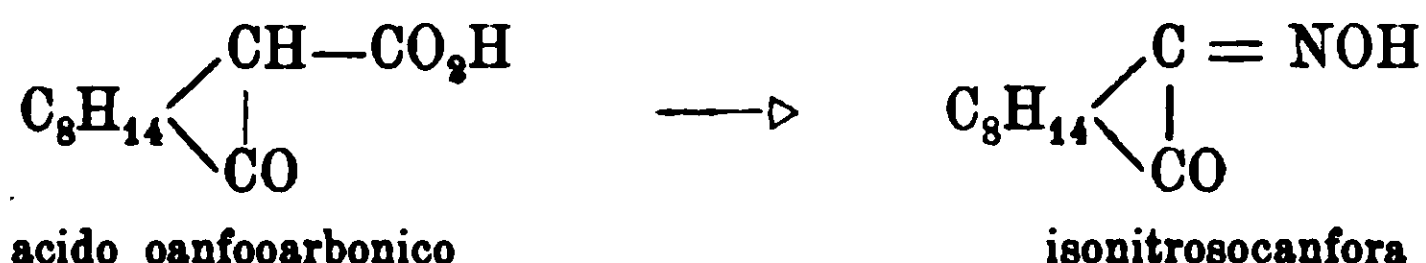
Poichè l'acido canfocarbonico per tutto il comportamento, che credo inutile riferire, si può paragonare agli acidi β-chetonici, ho voluto studiare su di esso l'azione dell'acido nitroso, che lasciava

(1) Ceresolo, Ber. 1882, 1326 e 1874.

(2) In soluzione acquosa con 3 mol. di KOH avviene la decomposizione chetonica, in soluzione alcoolica con 1 mol. di KOH la decomposizione acida.

prevedere la formazione dell' isonitrosocanfora di Claisen e Manasse (1)

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=NOH\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

acido canfocarbonico isonitrosocanfora

L'esperienza ha confermato la previsione teorica.

Versando sull'acido canfocarbonico messo in un tubo da saggio e sospeso in circa 4-6 volte il suo volume di acqua, una soluzione acquosa di nitrito sodico in eccesso e agitando, l' acido canfocarbonico si scioglie e la soluzione diventa quasi limpida; ma dopo pochi minuti comincia a formarsi un precipitato fioccoso che si deposita in fondo al tubo da saggio. Raccolto questo precipitato su filtro, lavato con acqua e asciuttato all' aria su carta bibula fonde a 146-148°. Trattando il liquido filtrato con HCl diluito o acido acetico, assieme allo sviluppo di vapori nitrosi, nel primo caso precipita subito una sostanza spesso oleosa, nel secondo solo dopo un po' di tempo; ma in tutti e due dopo una notte di riposo trovai bellissimi aghi gialli lunghi, che raccolti, lavati e disseccati all'aria fondevano a circa 196°.

Evidentemente nell'azione dell'acido nitroso sull'acido canfocarbonico s'era formata l'isonitrosocanfora (p. f. 151-153°) e da questa, rimasta in parte in soluzione allo stato di sale sodico, per l'azione ulteriore dell'acido nitroso libero il chinone della canfora (p. f. 198°), corpi descritti tutti e due da Claisen e Manasse (2).

Per preparare in grande quantità con questo processo l' isonitrosocanfora versai in un pallone che conteneva gr. 100 di acido canfocarbonico sospeso in 4-6 parti di acqua, gr. 45 di nitrito sodico (la teoria ne richiede gr. 35) disciolto in poca acqua, e agitai a lungo. Avvenne anche quì ciò che ho descritto precedentemente, soltanto non si ottenne mai una soluzione completa, perchè una parte dell' acido canfocarbonico s' era già trasformata

(1) Ber. d. deut. ch. Gesell. 1889, 530; Bull. d. ch. [2], 51, 505.
(2) l. c.

in isonitrosocanfora, quando l'altra era ancora inalterata. Durante la reazione si sviluppa anidride carbonica. Dopo 4-6 ore raccolsi il precipitato polverulento, lo lavai con acqua e lo cristallizzai una volta dall'acqua bollente. Si deposita in piccoli aghi non ben definiti, p. f. 152-153°.

Come l'isonitrosocanfora di Claisen e Manasse, è facilmente solubile negli alcooli metilico ed etilico, in etere, cloroformio, meno nel benzolo e quasi nulla nella ligroina. Cristallizza bene dall'acqua semplicemente o dall'acqua alla quale si va aggiungendo all'ebollizione un po' di alcool caldo per aumentare la solubilità, e inoltre da benzolo, da benzolo e ligroina.

All'analisi:

I. gr. 0,1574 di sostanza diedero gr. 0,3834 di CO_2 e gr. 0,1208 di H_2O;

II. gr. 0,2316 di sostanza fornirono cc. 16,1 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione di 767 mm..

	trovato %	calcolato per $C_8H_{14}\langle{C=NOH \atop CO}$
C	66,43	66,29
H	8,52	8,28
N	7,98	7,73

Dalle acque madri filtrate si ricava il resto dell'isonitrosocanfora acidificando con HCl diluito: il precipitato lattiginoso che si forma, agitando con una bacchetta si rappiglia subito in fiocchi. Filtrando, da queste acque madri con etere si estrae ancora isonitrosocanfora.

Però queste due ultime porzioni contengono sempre una certa quantità di chinone della canfora, che subito incomincia a formarsi per l'azione dell'acido nitroso libero, ed io invece di separare i due corpi trattando con soluzione di carbonato sodico al 10 % ho preferito finora di trasformare tutto in chinone della canfora usando il metodo di Claisen e Manasse (sciogliendo cioè in acido acetico e aggiungendo una soluzione acquosa concentrata di $NaNO_2$).

Il chinone della canfora così ottenuto presenta tutti i caratteri di quello descritto da Claisen o Manasse, che credo inutile ripetere, come non ho creduto nemmeno necessario di farne l'analisi.

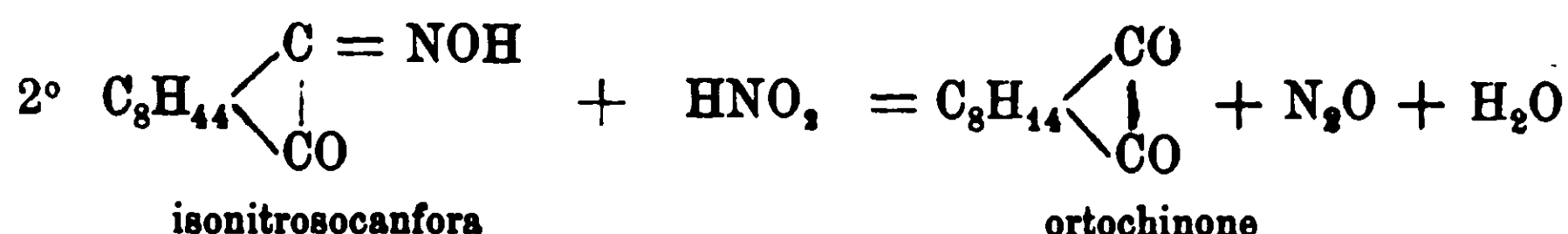
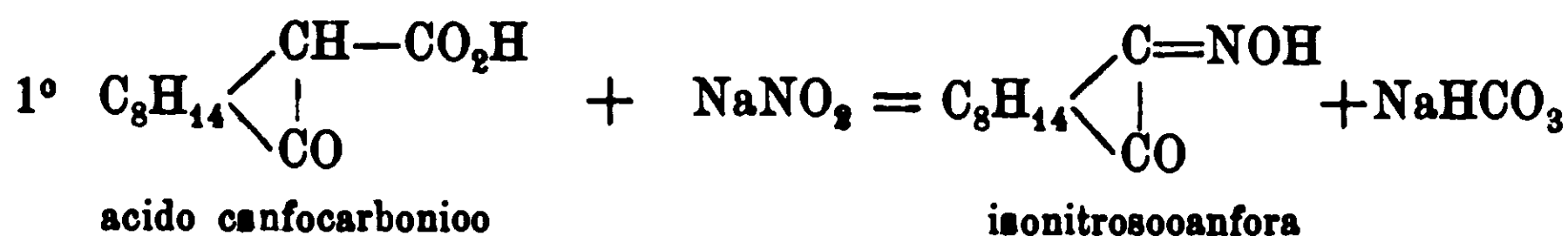
Il rendimento dei due prodotti è quasi teorico.

La reazione si può rappresentare nel modo seguente:

$$1^{\circ}\quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ |\\ CO\end{array}\right. + NaNO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=NOH\\ |\\ CO\end{array}\right. + NaHCO_3$$

acido canfocarbonico — isonitrosocanfora

$$2^{\circ}\quad C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C=NOH\\ |\\ CO\end{array}\right. + HNO_2 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CO\end{array}\right. + N_2O + H_2O$$

isonitrosocanfora — ortochinone

Questa reazione dimostra che nell'acido canfocarbonico, il quale si comporta rispetto all'acido nitroso [1] perfettamente come gli acidi β-chetonici, deve esistere il gruppo $C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH-CO_2H\\ |\\ CO\end{array}\right.$ e ci dà una nuova conferma della funzione chetonica dell'ossigeno della canfora.

Di questi due prodotti, isonitrosocanfora e chinone della canfora, che Claisen e Manasse soltanto appena hanno descritto e che sono tra i più belli rappresentanti delle classi di composti alle quali

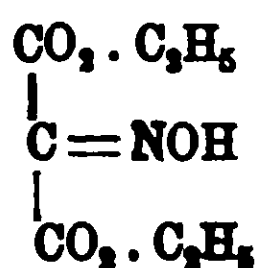
[1] Anche altre sostanze reagiscono ugualmente con l'acido nitroso, basta citare gli eteri degli acidi β-fenilimidobutirrico e β-imidobutirrico

$$CH_3-\underset{\underset{N\,.\,C_6H_5}{\|}}{C}-CH_2-CO_2\,.\,C_2H_5 \qquad CH_3-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_2-CO_2\,.\,C_2H_5$$

che danno rispettivamente l'isonitrosoanilacetone e l'etere isonitroso-β-imidobutirrico

$$CH_3-\underset{\underset{N\,.\,C_6H_5}{\|}}{C}-CH=NOH \qquad CH_3-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO_2\,.\,C_2H_5$$

che condusse Knorr alla sintesi del pirrolo (Ber. 1884, 1635); e inoltre l'etere etilico dell'acido malonico che dà l'isonitrosoderivato (Ber. 1883, 608).

$$\begin{array}{l}CO_2\,.\,C_2H_5\\ |\\ C=NOH\\ |\\ CO_2\,.\,C_2H_5\end{array}$$

appartengono, ho incominciato uno studio dettagliato, sia perchè essi si prestano per ricercare se nella molecola della canfora esista o no il gruppo

$$\begin{matrix} CH-CH_2-CO-C \\ \| \qquad\qquad\qquad | \end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix} H \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

, che si riscontra nella formola da me proposta per la canfora, sia perchè, come ha dimostrato V. Meyer ([1]), gl'isonitrosoacetoni sono più facilmente riducibili dei corrispondenti acetoni e danno più facilmente prodotti di condensazione (chetine); e spero quindi poter ottenere una canfochetina da paragonare ai prodotti di condensazione della canfora da me trovati e accennati nella memoria precedente.

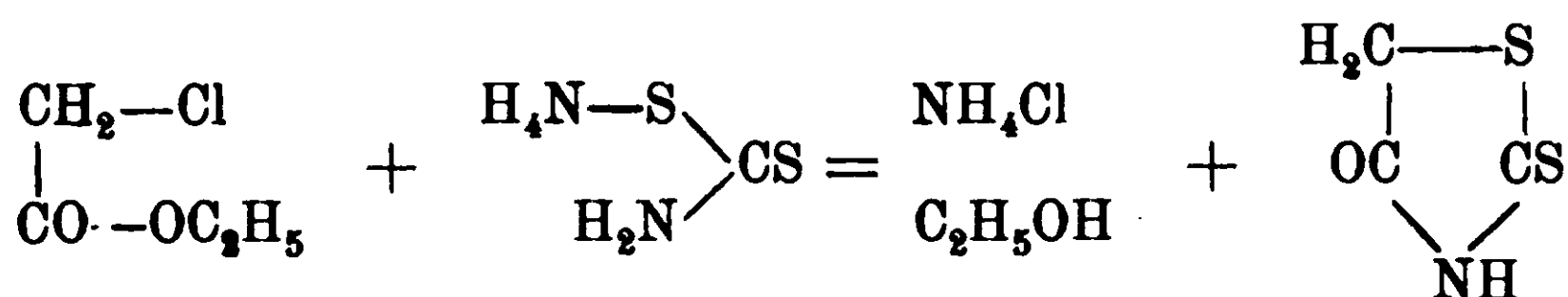
Palermo. Istituto chimico dell'Università. Ottobre 1892.

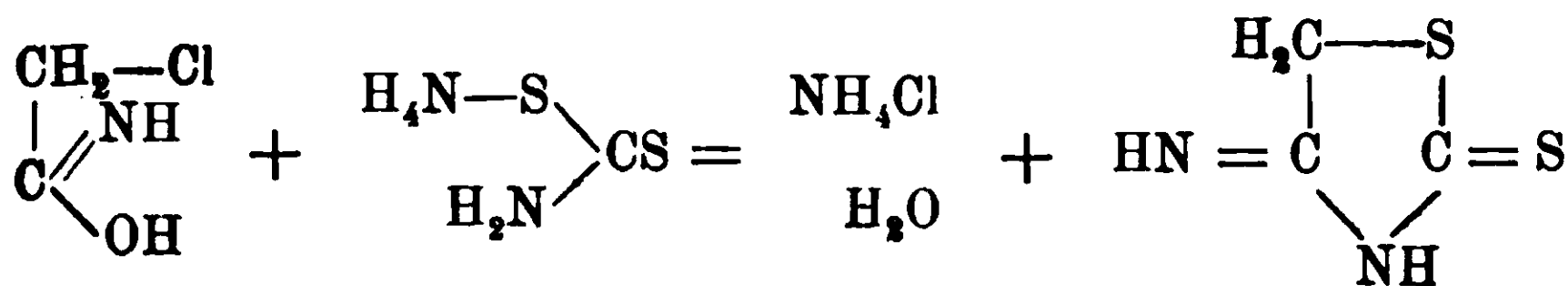
Sulla solfocianacetammide e sulla isotioidantoina;

nota di A. MIOLATI.

(*Giunta il 26 dicembre 1892*).

In una mia nota "*Sulla costituzione dell'acido rodaninico*" ([2]) ho mostrato come esso si formi per l'azione del solfocarbamato ammonico sull'etere cloracetico.

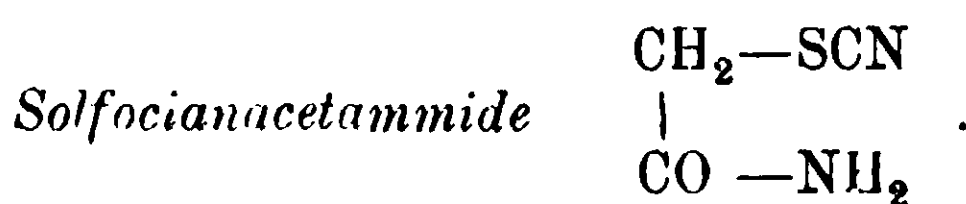
$$\begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ CO-OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H_4N-S \\ H_2N \end{matrix}\!\!>CS = \begin{matrix} NH_4Cl \\ C_2H_5OH \end{matrix} + \begin{matrix} H_2C-S \\ | \qquad | \\ OC \quad CS \\ \diagdown \ \diagup \\ NH \end{matrix}$$

Cercando di generalizzare questa reazione, feci agire il medesimo composto, anche sull'ammide dell'acido cloracetico, sperando così d'ottenere l'α-Imido-μ-solfotiazolidina, secondo l'equazione:

$$\begin{matrix} CH_2-Cl \\ | \\ C\!\!\left\langle\begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix}\right. \end{matrix} + \begin{matrix} H_4N-S \\ H_2N \end{matrix}\!\!>CS = \begin{matrix} NH_4Cl \\ H_2O \end{matrix} + \begin{matrix} H_2C-S \\ | \qquad | \\ HN=C \quad C=S \\ \diagdown \ \diagup \\ NH \end{matrix}$$

([1]) Ber. d. deut. Ges. 1882, 1048.

([2]) Liebig's Annalen 262, 82.

Per il riscaldamento però della cloracetammide col solfocarbamato ammonico in soluzione alcoolica, non ottenni il composto desiderato, ma bensì acido rodaninico, reagendo in questo caso l'ammide come l'acido o l'etere cloracetico.

Questo comportamento anormale, mi fece nascere il dubbio che la cloracetammide, per l'azione dell'alcool adoperato come solvente potesse essersi trasformata, prima della reazione, in etere cloracetico, tanto più che trasformazioni analoghe sono state osservate già parecchie volte (1). Le ricerche sotto riferite, rendono però più probabile, che in questo caso l'imidosolfotiazolidina si scomponga nell'atto della formazione in acido rodaninico ed ammoniaca, oppure che la cloracetammide si condensi col solfocarbamato ammonico eliminando ammoniaca invece di una molecola di acqua, perchè la cloracetammide riscaldata in soluzione alcoolica con solfocianati metallici, si comporta come tale e non come etere cloracetico, dando la

Solfocianacetammide $\begin{array}{l} CH_2\text{—}SCN \\ | \\ CO\text{ —}NH_2 \end{array}$.

Riscaldando una soluzione alcoolica di quantità molecolari di cloracetammide e di solfocianato potassico (l'ammonico ed il baritico si comportano egualmente) a bagno maria, si separa a poco a poco il cloruro metallico e dalla soluzione filtrata, per consecutivo raffreddamento una sostanza cristallizzata in lunghi prismi, di colore rosso-bruno. Ricristallizzandola dall'acqua bollente si può ottenerla in bei prismi voluminosi e quasi incolori, che fondono a 112°. Questa sostanza si scioglie nella soda caustica colorandola in giallo che a poco a poco diventa bruno; riscaldando la soluzione si sviluppa ammoniaca.

Dalla soluzione alcalina non viene precipitata dall'aggiunta di un acido.

(1) Cahours, Jahresber. d. Ch. 1873, 3748.
Bunte, Liebig's Annalen 151, 181.
Bonz, Zeitsch. f. phys. Chem. 2, 868.

Le analisi elementari diedero risultati che corrispondono alla formola della solfocianacetammide.

I. 0,2089 gr. di sostanza diedero 0,2380 di anidride carbonica e 0,0687 gr. di acqua.
II. 0,2150 gr. di sostanza diedero 0,2429 di anidride carbonica e 0,0740 gr. di acqua.
III. 0,1980 gr. di sostanza diedero 0,3995 gr. di solfato di bario.
IV. 0,0972 gr. di sostanza diedero 21,3 cc. di azoto misurati a 18° ed a 784,6 mm..

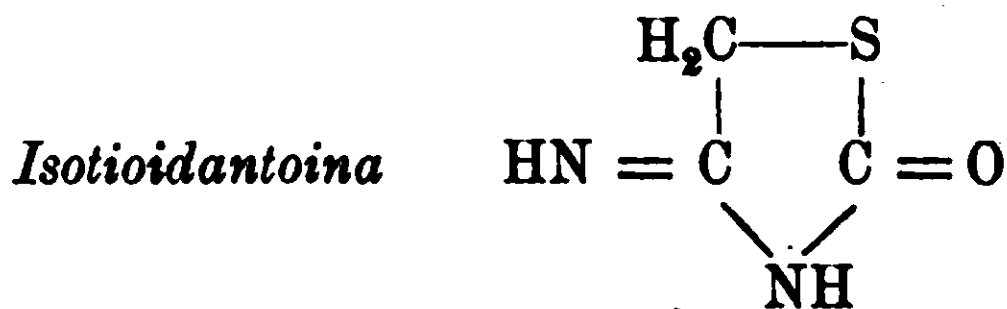
In cento parti :

	Calcolato per $C_3H_4OSN_2$	trovato			
		I.	II.	III.	IV.
C =	31,03	31,07	30,81	—	—
H =	3,46	3,65	3,82	—	—
S =	27,58	—	—	27,65	—
N =	24,14	—	—	—	24,17

La solfocianacetammide può dirsi insolubile nell'etere e nel benzolo, è solubile in cloroformio. Viene disciolta anche dagli acidi, evaporando la soluzione si ottiene oltre che a cloruro d'ammonio un corpo che fonde a 128° e che fu riconosciuto per diossitiazolo.

Ciò non dimostra però che il prodotto della reazione tra la cloracetammide ed i solfocianati metallici sia veramente la solfocianacetammide e non il derivato tiazolico isomero che si potrebbe essere formato secondo la nota trasformazione generale dei solfocianati nei composti tiazolici isomeri. L'azione però dei riducenti, (polvere di zinco ed acido acetico) dimostrò la presenza del gruppo —SCN avendo ottenuto nei prodotti di riduzione acido cianidrico. La trasformazione poi, per mezzo dell'acido solforico, in un composto isomero, dimostra che la sostanza primitiva è la vera solfocianacetammide, mentre l'isomero ottenuto è il derivato tiazolico. Questo differenza dalla tioidantoina, dall'α-cheto-μ-imidotiazolidina, per la differente posizione che occupano il gruppo imidico e l'os-

sigeno, chiamasi perciò *μ-cheto-α-imidotiazolidina* o più brevemente

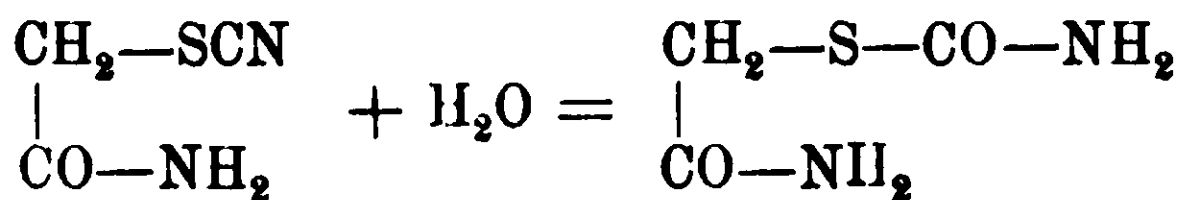
$$\text{\textit{Isotioidantoina}} \quad \begin{array}{c} H_2C \text{---} S \\ | \quad\quad | \\ HN = C \quad C = O \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array}$$

Per prepararla si scioglie la solfocianacetammide in volumi eguali di acido solforico concentrato e diluito e si lascia la soluzione a sè per ventiquattr'ore circa. Estraendo poi con etere, si ottiene per evaporazione un corpo fusibile a 71^0 e che cristallizza in lunghi cristalli aciculari, bianchi. Questi sono facilmente solubili nell'acqua e nell'alcool; le soluzioni acquose danno coi sali d'argento e di mercurio precipitati voluminosi, come la tioidantoina (1).

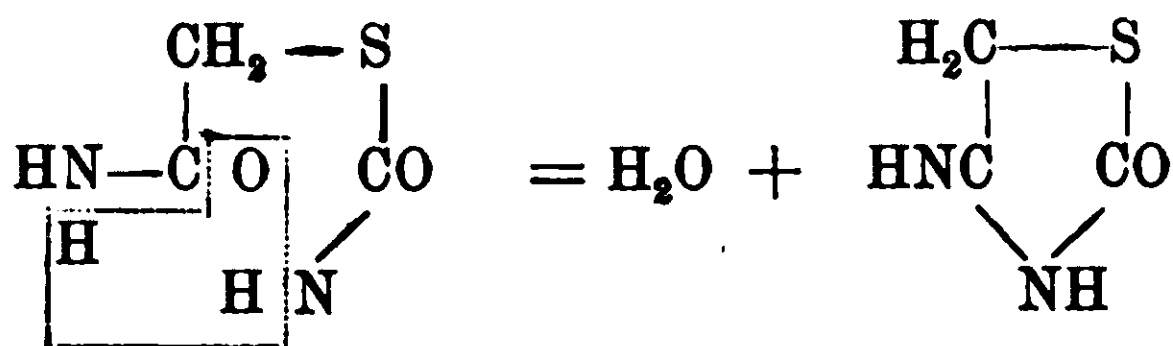
Le analisi diedero i risultati seguenti :

I. 0,2115 gr. di sostanza diedero 0,2404 gr. anidride carbonica.
II. 0,2207 „ „ „ 0,2540 „ „ „
e 0,0737 d'acqua.
III. 0,1552 gr. di sostanza diedero 0,3095 gr. di solfato di bario.
In 100 parti :

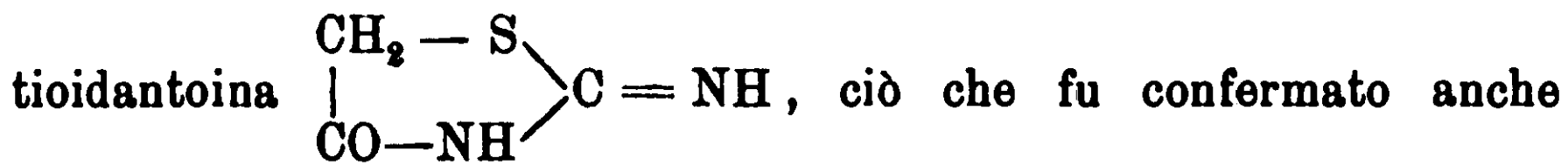
	calcolato per	trovato		
	$C_3H_4OSN_2$	I.	II.	III.
C	31,03	30,99	31,30	—
H	3,46	—	3,71	—
S	27,58	—	—	27,37

La trasformazione della solfocianacetammide nel composto ciclico isomero avviene secondo le equazioni seguenti :

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}SCN \\ | \\ CO\text{—}NH_2 \end{array} + H_2O = \begin{array}{l} CH_2\text{—}S\text{—}CO\text{—}NH_2 \\ | \\ CO\text{—}NH_2 \end{array}$$

(1) È molto probabile che in questi sali gli atomi del metallo sostituiscano gli atomi d'idrogeno dei gruppi imidici. Maly, (Berl. Ber. **12**, 972) ritiene invece che siano i due atomi d'idrogeno del gruppo metenilico, che nella tioidantoina vengono sostituiti dai due atomi d'argento.

$$\begin{array}{l} CH_2 - S \\ HN-C\,O \quad CO \\ H \quad\; H\,N \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} H_2C-S \\ HNC \quad CO \\ \quad NH \end{array}$$

Anche l' isotioidantoina si trasforma sotto l' azione prolungata degli acidi in diossitiazolo, ciò che è in armonia colla sua costituzione.

Claesson [1] aveva già nel 1878 descritto una sostanza come solfocianacetammide. La medesima era stata ottenuta per l'azione dell'ammoniaca concentrata sull'etere solfocianacetico, e cristallizzava in lunghi prismi sottili, quasi insolubili nell'acqua e nell'alcool freddo.

Per fare un confronto col corpo da me ottenuto, feci di nuovo agire l'ammoniaca concentrata e fredda sull'etere solfocianacetico. Dal prodotto resinoso della reazione potei separare per ripetute estrazioni con acqua bollente un corpo cristallizzato le cui proprietà corrispondevano a quelle del corpo descritto da Claesson, ma che era totalmente differente dalla solfocianacetammide più sopra descritta. Non potendolo però purificare tanto da poterlo analizzare, cercai di prepararlo per un' altra via, cioè saturando con ammoniaca gassosa una soluzione alcoolica di solfocianacetammide. Infatti ottenni così il medesimo corpo sotto forma di piccolissimi cristalli aciculari lievemente colorati in bruno, e che cominciavano a scomporsi a circa 200°. Dal comportamento generale di questa sostanza, potei stabilire la sua identità colla tioidantoina $\begin{array}{l} CH_2 - S \\ | \\ CO-NH \end{array} \!\!> C = NH$, ciò che fu confermato anche dalla seguente analisi:

0,0791 gr. di sostanza diedero 18,2 cc. di azoto misurato a 14° e a 714 mm.

(1) Berl. Ber. 10, 1349.

	trovato	calcolato per $C_3H_4N_2OS$
N =	24,18	24,14

Perciò il corpo descritto dal Claesson per solfocianacetammide non era invece che tioidantoina.

Zurigo. Laboratorio del Politecnico

Sul potere rifrangente del fosforo.
I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 6 dicembre 1892*).

Le determinazioni che si hanno sul potere rifrangente delle combinazioni inorganiche ed organiche del fosforo non sono molte: manca assolutamente uno studio metodico sopra di esse. Per consiglio del prof. Nasini io ho intrapreso una lunga serie di esperienze allo scopo specialmente di studiare se e quali relazioni esistano tra le variazioni del potere rifrangente dell' elemento e le variazioni nella forma delle sue combinazioni o, per una stessa forma, nella natura degli elementi che fanno parte del composto. In questa prima Nota espongo i risultati che si riferiscono al fosforo elementare nei diversi stati di aggregazione e ad alcune delle sue combinazioni coll' idrogeno, coi radicali organici e cogli alogeni.

Alcune sostanze tanto in questo che nei seguenti lavori furono esaminate in soluzione: il potere rifrangente della sostanza disciolta fu dedotto colla semplice formula dei miscugli; visto lo scopo del lavoro credo che l'approssimazione che si ha sia più che sufficiente per venire a delle conclusioni positive (¹).

Le esperienze ottiche furono eseguite o con un refrattometro totale di Pulfrich (²) o con uno spettrometro di Eiss in Vienna, messo gentilmente a nostra disposizione dal prof. Battelli e che permette l'approssimazione di 10″: le misure si riferiscono sempre alla riga D dello spettro solare. I pesi specifici dei liquidi e delle soluzioni furono determinati rispetto all'acqua a 4° e ridotti al vuoto. Oltre ai risultati miei riporto anche quelli ottenuti da altri sperimentatori.

(¹) Nasini e Costa, "Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti", pag. 9 (Pubblicazione dell' Istituto chimico di Roma, anno 1891).

(²) Pulfrich, "Das Totalrefractomer" etc. Leipzig. W. Engelmann, 1890.

Come rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga D furono adottati i valori da me appositamente calcolati per la formula n (¹) : per la formula n^2 i valori calcolati dal Conrady (²).

Fosforo. — Sul fosforo elementare solido, liquido e in soluzione nel solfuro di carbonio sono state fatte sino dal 1870 determinazioni dal Gladstone e dal Dale (³) e più recentemente dal Damien (⁴); sul fosforo gassoso abbiamo delle esperienze del Le Roux (⁵). Non riporto che i dati che più ci interessano.

Il Gladstone trovò i seguenti valori :

	μ_A	μ_D	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$
Fosforo solido	—	2,1168	—	18,68
Fosforo liquido	2,0389	2,0746	18,89	—

Il Damien esperimentò sopra il fosforo solido e liquido per le righe α β γ dello spettro dell' idrogeno : calcolò i valori $\frac{\mu - 1}{d}$ (costante A della formola del Cauchy) e trovò che c'era buon accordo tra i dati relativi all' elemento solido e a quelli relativi al liquido : il Landolt (⁶) calcolò poi i valori $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d}$ e trovò pure un accordo soddisfacente, ma in grado minore. Dato questo accordo mi limito a riportare i numeri che si riferiscono ad una determinazione qualsiasi, p. es. a quella sul fosforo solido alla temperatura di 29,2⁰.

$$d_4^{29,2} = 1,8244; \; \mu_{H\alpha} = 2,09300; \; \mu_{H\beta} = 2,15831; \; \mu_{H\gamma} = 2,19885.$$

(¹) F. Zecchini, " Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio „. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Classe delle scienze fisiche ecc. Vol. I, 2° sem., pag. 180. Anno 1892.

(²) Zeitschrift für physikalische Chemie. T. III, pag. 226, anno 1889.

(³) J. H. Gladstone, " On the Refraction Equivalents of the Elements „. Transactions of the Royal Society. Vol. CLX, parte I, pag. 9, anno 1870.

(⁴) Journal de Physique. T. X, pag. 391, anno 1881.

(⁵) Annales de Chimie et de Phisique, 3ᵉ, LXI, pag. 385, anno 1861.

(⁶) H. Landolt, " Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen „. Berl. Ber. t. XV, pag. 1031, anno 1882.

da cui il Damien calcolò le seguenti costanti della formula di Cauchy:

$$A = 2{,}02478; \quad B = 2{,}67467; \quad C = 11{,}464$$

per mezzo delle quali si può dedurre:

$$\mu_D = 2{,}11231$$

e quindi:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}60914; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 18{,}68;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0{,}29349; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 9{,}10.$$

Come si vede c'è un eccellente accordo tra ie esperienze del Gladstone e quelle del Damien.

Il Le Roux esperimentò sul fosforo gassoso rispetto alla luce solare che faceva passare attraverso un vetro rosso, sembrerebbe alla temperatura del rosso scuro: ecco i suoi resultati:

indice assoluto = 1,001364; densità = 4,335

(è la densità di vapore data dal Dumas).

Non credo opportuno di dedurre il potere rifrangente atomico dell'elemento, giacchè mancano i dati necessari e non potrei fare che dei calcoli troppo arbitrari.

Dalle esperienze del Gladstone e del Dale sopra il fosforo sciolto nel solfuro di carbonio non ho potuto ricavare la rifrazione atomica dell'elemento, giacchè manca il percentuale delle soluzioni.

Idrogeno fosforato PH_3 — Sull'idrogeno fosforato vi è una esperienza del Dulong ([1]) fatta rispetto alla luce bianca: la densità rispetto all'acqua a 4^0 è stata calcolata dal Brühl ([2]):

$$\mu^{(0^\circ - 760\ mm.)}\ \text{luce bianca} = 1{,}000789; \quad d_4^{(0^\circ - 760\ mm.)} = 0{,}0015200$$

da cui:

$$\frac{\mu - 1}{d} = 0{,}5191; \quad P\frac{\mu - 1}{d} = 17{,}65 \;,$$

$$\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d} = 0{,}3461; \quad P\frac{\mu - 1}{(\mu^2 + 2)d}$$

([1]) Aonales de Chimie et de Physique. 2ᵉ t. XXXI, pag. 154. anno 1826.

([2]) J. V. Brühl, " Ueber die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dàmpft, ecc. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. VII, pag. 1, an. 1891.

Si deduce:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	13,75	7,63

Sull'idrogeno fosforato liquefatto vi è una esperienza del Bleekrode [1] eseguita alla temperatura di 18° rispetto alla luce bianca:

$$d = 0,622; \quad \mu = 1,323$$

$$\frac{\mu - 1}{d} = 0,519; \quad P\frac{\mu - 1}{d} = 17,65 \;;$$

$$\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d} = 0,322; \quad P\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d} = 10,95.$$

Quindi:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	13,75	7,81

L'accordo è eccellente tra le due determinazioni.

Trietilfosfina $P(C_2H_5)_3$. — Il prodotto proveniva dalla fabbrica Kahlbaum: fu rettificato e bolliva alla temperatura di 128°.

$$d_4^{18,6} = 0,80006; \quad \mu_D = 1,45799$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,57245; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 67,55 \;;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,31105; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 40,24 \,.$$

Di quì:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	17,24	9,47

Jodoro di tetraetilfosfonio $(C_2H_5)_4PJ$. — Fu preparato coi soliti metodi della fosfina trietilica: una determinazione di jodio dette:

	trovato	calcolato per $P(C_2H_5)_4J$
J %	46,93	46,35

(1) Proceedings London Roy. Soc. t. XXXVII, pag. 339, anno 1884.

Fu esaminata una soluzione acquosa che ne conteneva il 14,6034 % : per l'acqua furono presi i seguenti valori che si riferiscono alle esperienze del Rühlmann :

$$\mu_D \text{ a } 20^0 = 1,33294; \quad d_4^{20} = 0,99826$$

(Tabelle, Landolt-Börnstein) :

$$\frac{n_D - 1}{d} = 0,33352 \quad ; \quad \frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = 0,20602 \ .$$

Per la soluzione ottenemmo :

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sol.)}=0,34367; \ \frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sost.)}=0,40300; \ P\frac{\mu_D - 1}{d}=110,42$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{(sol.)}=0,21081; \ \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{(sost.)} = 0,23885 \ ;$$

$$P\frac{\mu_D-1}{(\mu_D^2+2)d} = 65,44 \ .$$

Da cui :

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	18,24	10,29

Tricloruro di fosforo PCl_3. — Su questo composto abbiamo delle determinazioni del Gladstone e del Dale [1], del Haagen [2], del Nasini e del Costa [3].

Il Gladstone e il Dale trovarono come equivalente di rifrazione il numero 48,3 per la riga A dello spettro solare , numero assai differente da quelli trovati dagli altri esperimentatori. Il Haagen trovò por la riga α dello spettro dell'idrogeno :

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0,3222; \quad P\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 44,30 \ .$$

[1] Loco citato.

[2] Pogg. Ann. T. CXXXI, pag. 117, anno 1861.

[3] Loco citato, pag. 111. Per un errore di calcolo è ivi dato un numero erroneo per il valore $P\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}$. Invece di 34,03 si deve porre il numero 26,14.

Il Nasini e il Costa esperimentarono rispetto alle righe $\alpha\ \beta\ \gamma$ dello spettro dell'idrogeno:

$$d_4^{14} = 1,59832; \quad \mu_{H\alpha} = 1,51971; \quad \mu_{H\beta} = 1,53302; \quad \mu_{H\gamma} = 1.54306 \ .$$

Dai valori $\mu_{H\alpha}$ e $\mu_{H\beta}$ si sono calcolati le costanti A e B della formula di Cauchy:

$$A = 1,50356; \quad B = 0,69631$$

da cui:

$$\mu_D = 1,52361 \ .$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,32759; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 45.04; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 - 2)d} = 0.19131;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 26,31 \ .$$

Di qui si deduce:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	14,89	8,32

Pentacloruro di fosforo PCl_5. — Furono esaminate due soluzioni nel solfuro di carbonio. Del solfuro di carbonio furono determinate le costanti e fu trovato:

$$d_4^{26} = 1,24018; \quad \mu_D = 1.61631$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,49695; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,28189.$$

I. Pentacloruro di fosforo 6,5191 %

$$d_4^{26.1} = 1,26323; \quad \mu_D = 1,61239$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,48478; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,31032;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 64,70$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,27532; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,18116;$$

$$P\frac{\mu_D^3 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 37,77 \ .$$

Da cui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	14,45	7,71

II. Pentacloruro di fosforo 6,0775 %.

$$d_4^{24,4} = 1,26114; \quad \mu_D = 1,61323$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,48625; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,32089;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 66,91$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,27608; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,18610;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 38,80.$$

Da cui:

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	16,65	8,81

Le esperienze, come è facile a comprendersi, sono assai difficili e quindi non era da sperarsi, che si potessero avere dei numeri esattissimi: nondimeno i risultati ottenuti non lasciano alcun dubbio che gli stessi valori ottici del fosforo e del cloro che valgono pel tricloruro valgono anche pel pentacloruro.

Ossicloruro di fosforo. $POCl_3$. — Sull'ossicloruro di fosforo c'è una determinazione del Gladstone e del Dale [1] che trovarono come equivalente di rifrazione il numero 43,79 per la riga A dello spettro solare. Io esperimentai sopra un prodotto proveniente dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino che rettificai con tutte le cure e che bolliva a 108,5°-109,5°. Il peso specifico lo calcolai mediante la formula del Thorpe [2]

$$V_t = 1 + 0,001064309\, t + 0,00000112666\, t^2 + 0,000000005299\, t^3$$

essendo $d^0 = 1,71163$.

[1] Loco citato.

[2] Berl. Ber. t. VIII, pag. 327, anno 1875.

Feci due determinazioni :

I. $d_4^{25,1} = 1,66580; \quad \mu_D = 1,46019$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,27626; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 42,41;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,16448; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 25,25.$$

II. $d_4^{26,6} = 1,66305; \quad \mu_D = 1,45921$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,27613; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 42,39 \;;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,16445; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 25,24.$$

Da cui :

attribuendo all'ossigeno il valore così detto aldeidico :

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	8,92	4,97

attribuendo invece all'ossigeno il valore così detto alcoolico :

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	9,60	5,74

La presenza di un atomo di ossigeno, come si vede, ha fatto notevolmente diminuire il potere rifrangente del fosforo che ha quì circa la metà del valore che ha allo stato libero.

Solfocloruro di fosforo $PSCl_3$. — Il solfocloruro di fosforo fu studiato dal Nasini e dal Costa [1] i quali trovarono :

$$d_4^{11,1} = 1,6535; \quad \mu_{H_\alpha} = 1,56319; \quad \mu_{H_\beta} = 1,57547; \quad \mu_{H_\gamma} = 1,58607.$$

Dai valori μ_{H_α} e μ_{H_β} ho calcolato le costanti **A** e **B** della formula di Cauchy :

$$\mathbf{A} = 1,54829; \qquad \mathbf{B} = 0,64243$$

[1] Loco citato. Anche quì è sbagliato il valore $P\frac{\mu_{H\alpha}^2 - 2}{(\mu_{H\alpha} + 2)d}$: invece di 42,97 va posto il numero 33,30.

da cui

$$\mu_D = 1,56679$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,34278; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 58,10 \;;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,19750; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 33,48.$$

Pel valore del fosforo, ammettendo che lo zolfo abbia la rifrazione atomica 14 (n) e 8 (n^2) che ha nei solfuri organici, si ricaverebbe

	n	n^2
Rifrazione atomica del fosforo	13,95	7,49

I valori pel fosforo sono presso a poco gli stessi che nel cloruro, pur tenendo conto che la scelta dei numeri attribuiti allo zolfo è un po' arbitraria: ad ogni modo non si nota nel solfocloruro quella straordinaria diminuzione nel potere rifrangente che si osserva nell'ossicloruro.

Tribromuro di fosforo PBr_3.—Sul tribromuro di fosforo abbiamo una determinazione del Gladstone e del Dale: il Gladstone in una sua Nota [1] parla di questa determinazione, ma si limita a dire che l'equivalente di rifrazione del composto è 63,4, mentre sommando l'equivale di rifrazione del fosforo (18,3) con quello di tre atomi di bromo (50,7) si avrebbe 69. Le determinazioni del Gladstone si riferiscono alla riga A dello spettro solare.

Il tribromuro di fosforo che adoperai per le mie esperienze proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: lo rettificai e bolliva alla temperatura di 173°. Il peso specifico lo calcolai colla formula data dal Pierre [2]:

$$V_t = 1 + 0,00084720t + 0,00000043672t^2 + 0,000000002528\; t^3$$

essendo:

$$d_{0°} = 2,9249:$$

(1) J. H. Gladstone, " On the specific Refractive Energy of Elements and Their Compounds ". Journ. Chem. Soc. New Series, vol. III, pag 115, anno 1885.

(2) Annales de Chimie et de Physique. 3e, t. XX, pag. 5, anno 1847.

da cui:

$$d_4^{26,6} = 2,85908$$
$$\mu_D = 1,69662$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,24365; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 66,03;$$
$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,13468; \quad P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 36,50.$$

	n	n^2
Rifrazione atomica di P	20,01	9,72

C' è una differenza assai notevole fra la mia determinazione e quella del Gladstone; nondimeno valgono anche per il numero da me ottenuto le considerazioni che egli fece.

Bijoduro di fosforo PJ_2 (¹). — Preparai del bijoduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio: pel solfuro di carbonio dètti già le costanti ottiche quando parlai del pentacloruro di fosforo. Esaminai due soluzioni:

I. Bijoduro di fosforo 7,1896 $^0/_0$.

$$d_4^{23,3} = 1,30690: \quad \mu_D = 1,62736$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,48004; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,26117;$$
$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 74,60$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,27131; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,13380;$$
$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 38,13.$$

(¹) Veramente la formula del bijodoro dovrebbe scriversi P_2J_4: ho determinato il suo peso molecolare per mezzo dell'innalzamento del punto di ebullizione delle soluzioni nel solfuro di carbonio ed ho ottenuto i seguenti valori che corrispondono alla formola doppia, essendo 23,7 l' innalzamento molecolare teorico:

	Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente d'innalzamento	Innalzamento mol· per P_2J_4
I.	5,2383	0,23	0,0437	24,90
II.	3,8877	0,17	0,0437	24,90

II. Bijoduro di fosforo 6,3215 $^0/_0$

$$d_4^{24} = 1,26873; \qquad \mu = 1,62592$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,48195; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,25975;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 75,03$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,27254; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,13399.$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 38,19.$$

Di quì si deduce prendendo la media delle rifrazioni molecolari:

	n	n^2
Potere rifrangente del fosforo	24,12	9,92.

È notevole come il potere rifrangente del fosforo va aumentando dal cloruro passando al bromuro e al joduro: notevole è pure che mentre per la formula n si hanno valori tanto diversi, per la formula n^2 si hanno invece dei valori crescenti sì, ma poco differenti gli uni dagli altri.

Trijoduro di fosforo PJ_3. — Preparai del trioduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio. Non potei espementare sopra soluzioni molto concentrate: una soluzione al 4 $^0/_0$ era già talmente colorata che non permetteva di vedere la riga gialla. Credo inutile riportare i risultati delle esperienze da me fatte, giacchè stante la piccola concentrazione delle soluzioni e la difficoltà sia nel determinare il percentuale e il peso specifico di esse, sia nel fare le letture allo spettrometro, non mi fu possibile di avere numeri concordanti.

Confrontando le rifrazioni molecolari del tricloruro e del tribromuro di fosforo con quelle atomiche degli elementi si trova che per il cloruro, tanto per la formula n che per la formula n^2 c'è abbastanza accordo tra l'esperienza ed il calcolo; s'intende che quali rifrazioni atomiche degli elementi ho adottate quelle del fosforo che si ricavano dalle esperienze di Damien e quelle degli

alogeni dedotte dall'esperienza diretta [1], non quelle ricavate dallo studio dei composti organici.

Rifrazione	molecolare	di PCl_3	(n)	44,69	calcolata
»	»	»	»	45,04	trovata
»	»	»	(n^2)	26,44	calcolata
»	»	»	»	26,31	trovata.

Pel pentacloruro non ho fatto questo calcolo, giacchè i dati relativi a questa sostanza sono un po' più incerti.

Pel tribromuro le cose vanno diversamente :

Rifrazione	molecolare	di PBr_3	(n)	56,72	calcolata
»	»	»	»	66,03	trovata
»	»	»	(n^2)	34,68	trovata
»	»	»	»	36,50	trovata.

Mentre pel tricloruro si ha la regola della somma, essa non si verifica più affatto pel tribromuro, come già il Gladstone aveva accennato.

I risultati più importanti di questa prima Nota mi sembra sieno i seguenti :

1° Che il potere rifrangente atomico del fosforo varia assai col variare degli elementi a cui esso è unito pur restando lo stesso il tipo di combinazione : così il potere rifrangente aumenta e per quantità assai forti dal cloruro andando al joduro : infatti mentre nel tricloruro si hanno per la rifrazione atomica dell'elemento i valori 14,89 (n), 8,32 (n^2), nel bromuro si ha invece 20,01 (n), 9,72 (n^2) e nel bijoduro 24,12 (n), 9,92; bene inteso che dò con molta riserva i numeri che si riferiscono al bijoduro. Questo fatto trova analogia nell'altro scoperto dal Nasini e dal Costa che nei composti solfinici alogenati il massimo potere rifrangente spetta al joduro, il minimo al cloruro [2];

2° che nell'idrogeno fosforato PH_3 si hanno dei valori minori

[1] Brühl, loco citato. Le esperienze pel cloro sono del Dulong e del Mascart, quelle del bromo del Mascart.

[2] Nasini e Costa, loco citato.

assai che nei composti alogenati dello stesso tipo. Sarà opportuno notare che in modo analogo si comporta l'idrogeno solforato;

3° che nel joduro di tetraetilfosfonio si nota che il potere rifrangente molecolare è maggiore della somma di quelli della trietilfosfina e del joduro di etile: fatto questo analogo a quello osservato dal Nasini e dal Costa per i composti solfinici, tetinici e betainici;

4° che in alcuni casi il variare della forma di combinazione non influisce sensibilmente sulla rifrazione: bellissimo esempio ne sono il tri- e il pentacloruro di fosforo;

5° che l'ossicloruro di fosforo appartenente allo stesso tipo di combinazione del pentacloruro ha un potere rifrangente assai piccolo cosicchè per il fosforo si ricava un valore che è circa la metà di quello che ha nei cloruri e una frazione più piccola ancora di quello che ha allo stato libero: ciò vale tanto per la formula n che per la formula n^2;

6° che la formula n in questi come in molti altri casi è una formula più costituitiva della formula n^2.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Giugno 1892.

Sul potere rifrangente del fosforo.
II. Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici;

nota di FILIPPO ZECCHINI.

(*Giunta il 6 dicembre 1892*).

In questa seconda Nota sul potere rifrangente del fosforo esamino i principali acidi del fosforo ed i suoi sali. Per la parte esperimentale e per il calcolo dei risultati rimando alla prima Nota (¹).

I diversi sali ed acidi o furono preparati da me direttamente o,

(¹) F. Zecchini, " Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti ".

se provenivano dal commercio, da me accuratamente depurati: le analisi furono eseguite coi soliti metodi che non credo necessario descrivere.

Fosfato sodico monobasico NaH_2PO_4. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

Analisi:

	trovato	calcolato per NaH_2PO_4
P %	25,76	25,83

I. % sale 12,4027; $\mu_D = 1,34785$; $d_4^{26,.} = 1,09148$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sol.)} = 0,31869; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sost.)} = 0,21399;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25,68$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{(sol.)} = 0,19604; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{(sost.)} = 0,12554;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15,06.$$

II. % sale 12,4099; $\mu_D = 1,34913$; $d_4^{20,6} = 1,09372$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sol.)} = 0,31921; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{(sost.)} = 0,21821;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 26,19;$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{(sol.)} = 0,19729; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{(sost.)} = 0,12764;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15,32.$$

Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25,93$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15,19$.

	trovato	calcolato per $NaHPO_4 + 12H_2O$
P %	8,41	8,65

Fosfato sodico bibasico $Na_2HPO_4 + 12H_2O$. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

I. $^0/_0$ sale anidro 3,8349; $\mu_D = 1,33984$; $d_4^{28} = 1,03425$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32859; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,20496;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29,10$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,20258; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,11631;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16,51.$$

II. $^0/_0$ sale anidro 6,1262 $\mu_D = 1,34407$; $d_4^{24,5} = 1,05554$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32566; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,20521;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29,14$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,20054; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} — 0,11654;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16,55.$$

Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29,12$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16,53$.

Le rifrazioni molecolari si riferiscono sempre al sale anidro ancor quando si è fatta la soluzione di un sale idrato.

Fosfato sodico tribasico **$Na_3PO_4 + 12H_2O$. — Furono esaminate tre soluzioni acquose.**

Analisi :

	trovato	calcolato per $Na_3PO_4 + 12H_2O$
P $^0/_0$	8,30	8,16

I. $^0/_0$ sale anidro 4,9507; $\mu_D = 1,34424$; $d_4^{24,4} = 1,05307$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32689; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,19965;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32,74$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sol.)} = 0,20103; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sost.)} = 0,10524;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 17,26.$$

II. °/₀ sale anidro 5,8199; μ_D — 1,34597; $d_4^{23,9} = 1,06342$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sol.)} = 0,32534; \quad \frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sost.)} = 0,19296;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 31,65$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sol.)} = 0,20023; \quad \frac{\mu_D^2-1}{d}\text{ (sost.)} = 0,10653;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 17,47.$$

III. °/₀ sale anidro 6,6903; $\mu_D = 1,34981$; $d_4^{23,8} = 1,07855$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sol.)} = 0,32433; \quad \frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sost.)} = 0,19610;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32,16$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sol.)} = 0,19941; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sost.)} = 0,10717;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 17,58.$$

Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32,05$; $P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 17,44$.

Metafosfato sodico $NaPO_3$. — Fu studiata una soluzione acquosa del sale vetroso, ossia dell'esametafosfato sodico.

Analisi :

	trovato	calcolato per $NaPO_3$
P °/₀	30,10	30,39

°/₀ sale 5,7040; $\mu_D = 1,33852$; $d_4^{29,2} = 1,03970$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sol.)} = 0,32559; \quad \frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sost.)} = 0,19456;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 19,84$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sol.)} = 0,20081; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sost.)} = 0,11466;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 11,70.$$

Pirofosfato sodico $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$. — Furono esaminate diverse soluzioni acquose, ma tutte pur troppo non molto concentrate: riferisco solo i dati relativi alle due più concentrate.

Analisi:

	trovato	calcolato per $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$
H_2O %	40,47	40,36
P %	13,79	13,90

I. % sale anidro 4,609; $\mu_D = 1,34226$; $d_4^{22} = 1,04324$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32807; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,21520;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 57,24$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sol.)} = 0,20213; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sost.)} = 0,12172;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 32,36.$$

II. % sale anidro 5,3245; $\mu_D = 1,34166$; $d_4^{23,1} = 1,04457$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32708; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,21260;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 56,55$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sol.)} = 0,20155; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} \text{ (sost.)} = 0,12226;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 32,52.$$

Valori medî $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 56,89$; $P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 32,43$.

Fosfito sodico $Na_2HPO_3 + H_2O$. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

Analisi :

	trovato	calcolato per $Na_2HPO_3 + H_2O$
P %	21,78	21,83

I. % sale anidro 13,9754; $\mu_D = 1,36195$; $d_4^{21,6} = 1,14582$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,31589; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,20735;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 26,13$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,19355; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,11678;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14,71.$$

II. % sale anidro 14,3255; $\mu_D = 1,36145$; $d_4^{27,8} = 1,14689$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,31515; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,20530;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25,87$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,19313; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,11595;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14,61.$$

Valori medî $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 26,00$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14,66$.

Ipofosfito sodico $NaH_2PO_2 + H_2O$. — Il sale da me adoperato era un po' sfiorito. Per 100 parti del sale cristallizzato ce n'erano 92,3 di sale anidro.

I. % sale anidro 16,0738; $\mu_D = 1,35466$; $d_4^{24,6} = 1,10236$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,32173: \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,26015;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 22,80$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sol.)} = 0{,}19753; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sost.)} = 0{,}15321;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 13{,}48.$$

II. % sale anidro 17,30; $\mu_D = 1{,}35466$; $d_4^{21,3} = 1{,}10129$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sol.)} = 0{,}32203; \quad \frac{\mu_D - 1}{d}\text{ (sost.)} = 0{,}26711;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23{,}51$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\text{ (sol.)} = 0{,}19772; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^3+2)d}\text{ (sost.)} = 0{,}15803;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 13{,}91.$$

$$\text{Valori medi } P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23{,}20; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 13{,}19.$$

Il Gladstone (1) esaminò alcuni ipofosfiti, quello di potassio, di sodio, di calcio, di manganese. Egli dedusse dall'ipofosfito potassico il valore 19,2 (formula *n* riga A spettro solare) per il radicale H_2PO_2; come valore medio, cioè dedotto da tutti i sali, il valore 18,4.

Ossido fosforoso P_4O_6. — Thorpe e Tutton (2) prepararono questo composto liquido e ne determinarono l'indice di rifrazione rispetto alle righe del litio, del sodio e del tallio e delle tre dell'idrogeno: i valori che si riferiscono alla riga D sono i seguenti:

$$\mu_D = 1{,}5405; \quad d^{27,4} = 1{,}9300.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}28005; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 61{,}60;$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 0{,}16269; \quad P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 35{,}79.$$

(1) Trans. of the Royal Society. Vol. CLX, Parte I, pag. 9, 1870.

(2) Journ. Chem. Soc. Vol. LVII. ' Transactions „, pag. 545. Anno 1890.

Di quì si dedurrebbe per potere rifrangente atomico del fosforo ammettendo tutto l' ossigeno come ossigeno aldeidico: 10,40 (formula n), 5,52 (formula n^2); ammettendo tutto l'ossigeno come ossigeno alcoolico 11,40 (formula n) e 4,16 (formula n^2).

Il Thorpe e il Tutton determinarono anche la dispersione dell'ossido fosforoso e trovarono che essa è assai piccola in confronto di quella del fosforo.

Acido fosforico H_3PO_4. — Sull' acido fosforico sono state fatte determinazioni dal Gladstone [1] il quale esaminò una soluzione al 29,046 % ed ottenne i seguenti valori alla temperatura di 7,5° :

$$\mu_D = 1{,}3584; \quad \mu_D = 1{,}3630; \quad \mu_H = 1{,}3746; \quad d = 1{,}180$$

da cui

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0{,}30762; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0{,}24437;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23{,}95$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0{:}18843; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0{,}14545;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^3 + 2)d} = 14{,}25.$$

Acido metafosforico HPO_3. — L'acido metafosforico in soluzione acquosa è stato esaminato dal Gladstone il quale dà i seguenti valori :

% acido	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$
28,91	18,00
35,01	18,25
38,83	19,00

I primi due valori differiscono entro i limiti degli errori di osservazione, malgrado la forte differenza di concentrazione; l' altro

[1] Journ. Chem. Soc. Vol. VIII, pag. 101. Anno 1870.

valore invece presenta una differenza maggiore, sebbene piccola sia la differenza di concentrazione. Prendendo la media dei due primi valori si avrebbe $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 18,12$. Non essendoci in questa Memoria i dati immediati della esperienza non ho potuto fare i calcoli per la formula n^2: li ho potuti fare invece per un'altra determinazione che si riferisce alla soluzione al 35,01 % (1):

$$\mu_D = 1,3764; \quad d^{20,5} = 1,270.$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,18085; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,13413;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 10,74.$$

Acido fosforoso H_3PO_3. — Furono esaminate due soluzioni di acido fosforoso cristallizzato:

$$\text{I. } \% \; H_3PO_3 \; 30,6629; \quad \mu_D = 1,36436; \quad d_5^{26,9} = 1,16089.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,31386; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,26941;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 22,09$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sol.)} = 0,10218; \quad \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} \text{ (sost.)} = 0,16008;$$

$$P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13,19;$$

$$\text{II. } \% \; H_3PO_3 \; 73,6916; \quad \mu_D = 1,41815; \quad d_4^{25,6} = 1,46648.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sol.)} = 0,28514; \quad \frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (sost.)} = 0,26787;$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 21,29$$

(1) Journ. Chem. Soc. Vol. VIII, pag. 101, anno 1870.— Ibidem. Vol. LIX, pag. 589, 1891.

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\ (\text{sol.}) = 0,17190; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\ (\text{sost.}) = 0,15972;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 13,10.$$

Valori medi $\frac{\mu_D - 2}{d} = 22,02$; $P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 13,15$.

Acido pirofosforico $H_4P_2O_7$. — Fu ottenuto trattando con H_2S il pirofosfato di piombo sospeso n ll' acqua ; mi assicurai che nella soluzione non fosse contenuto acido fosforico : non potei avere che una soluzione assai diluita ; è per questa ragione che sui pirofosfati e sull'acido pirofosforico mi propongo di fare altre esperienze:

$$\%\ H_3P_2O_7\ 2,4541 \quad \mu_D = 1,33497; \quad d_4^{29} = 1,00971.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{sol.}) = 0,33175; \quad \frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{sost.}) = 0,26172;$$

$$P\frac{\mu_D - 1}{d} = 46,59$$

$$\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\ (\text{sol.}) = 0,20481; \quad \frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d}\ (\text{sost.}) = 0,15688;$$

$$P\frac{\mu_D^2-1}{(\mu_D^2+2)d} = 27,92.$$

Non credo che abbia molto valore la deduzione della rifrazione atomica del fosforo da quella dei sali, in considerazione di ciò che vi è di arbitrario nella scelta delle rifrazioni atomiche dei metalli; volendo fare questo calcolo per l'ossido fosforoso e per gli acidi, prendendo come rifrazioni atomiche dell'idrogeno e dello ossigeno quelle che si ricavano direttamente dall'esperienza, cioè per l'idrogeno i valori 1,57 (n) e 1,05 (n^2) e per l' ossigeno i valori 3,79 (n) e 1,41 (n^2) si avrebbe :

	Rifrazione atomica di P	
	Formula n	Formula n^2
Da P_4O_6	9,71	5,33
„ H_3PO_3	5,94	2,77
„ H_3PO_4	4,08	1,46
„ H_3PO_3	5,18	2,46

Dall'ossido fosforoso si ricavano i valori più elevati, presso a poco quelli che si ricavano dall' ossicloruro; dagli altri composti valori più piccoli e non troppo concordanti fra loro: tutti sono assai minori di quelli che ha il fosforo libero 18,68 (n) e 9,19 (n^2) e nelle sue combinazioni cogli alogeni o coi gruppi monovalenti, dove il suo potere rifrangente giunge sino a 20 (formula n) e 14 (formula n^2); le variazioni sin quì constatate nella rifrazione atomica del fosforo può quindi dirsi che oscillino in numeri rotondi tra 4 e 20 (formula n) e tra 2 e 10 (formula n^2).

Riferendomi ai sali che possono intendersi derivati dall'anidride fosforica e che scriverò dualisticamente, ho creduto opportuno di ricavare i valori relativi a Na_2O e P_2O_5 indipendentemente da qualsiasi considerazione sulle rifrazioni atomiche degli elementi:

		Rifrazioni molecolari	
		Formula n	Formula n^2
Fosfato sodico monobasico	$Na_2O . 2H_2O . P_2O_5$	51,86	30,38
Fosfato sodico tribasico	$2Na_2O . H_2O . P_2O_5$	58,24	33,06
Fosfato sodico tribasico	$3Na_2O . P_2O_5$	64,10	34,88
Metafosfato sodico	$Na_2O . P_2O_5$	39,68	23,40.

Dalla rifrazione molecolare di $3Na_2O . P_2P_5$ togliendo quella di $Na_2O . P_2P_5$ si ha 24,42 (n) 11,48 (n^2) che corrispondono al valore di $2Na_2O$; quindi rifrazione molecolare di $Na_2O = 12,24$ (n) e 5,74 (n^2).

Dalla rifrazione molecolare di $Na_2O . 2H_2O . P_2O_5$ togliendo quella di $Na_2O . P_2O_5$ si hanno per H_2O i valori 6,06 (formula n) e 3,49 (formula n^2), mentre esperimentalmente si ha per l'acqua 6,09 (n) e 3,71 (n^2); si ricavano così i seguenti numeri:

	Rifrazioni molecolari dedotte dai sali	
	Formula n	Formula n^2
Na_2O	12,24	5,74
H_2O	6,09	3,49
P_2O_5	27,07	17,68

Questi valori servono per rappresentare le rifrazioni molecolari dei tre fosfati e del metafosfato: per il pirofosfato invece l'accordo non è troppo soddisfacente;

	Rifrazione molecolare trovata		Rifrazione molecolare calcolato	
	n	n^2	n	n^2
$2Na_2O . P_2O_5$	56,89	32,43	51,55	29,14

od anche, ammettendo che Na_2O abbia nel pirofosfato lo stesso valore che negli altri fosfati, per P_2O_5 si ricaverebbero i numeri 32,41 (n) e 20,95 (n^2), assai più elevati di quelli precedentemente dedotti.

Dal fosfito sodico $2Na_2O . H_2O . P_2O_3$ si ricavano per P_2O_3 i valori 21,43 (formula n) e 14,25 (formula n^2), numeri assai inferiori a quelli che Thorpe e Tutton ottennero per l'ossido fosforoso.

Dall' ipofosfito sodico Na_2 ` . $2H_2O . P_2O$ si ricavano per P_2O i valori 21,92 (n) e 13,66 (n^2).

Dalle rifrazioni molecolari degli acidi togliendo la rifrazione molecolare dell'acqua si hanno i seguenti valori :

			Rifrazioni molecolari	
			n	n^2
Acido ortofosforico	$3H_2O . P_2O_5$	P_2P_5	29,90	17,37
„ metafosforico	$H_2O . P_2O_5$	P_2O_5	30,24	17,77
„ pirofosforico	$2H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	34,50	19,50
„ fosforoso	$3H_2O.P_2O_3$	P_2O_3	26,04	15,17

Il valore dell' anidride fosforica per la formula n è assai differente da quello dedotto dai sali: invece per la formula n^2 si hanno presso a poco gli stessi valori: dall'acido pirofosforico si ottengono numeri più elevati, precisamente come avveniva per il pirofosfato. Anche per P_2O_3 si hanno valori più elevati che quelli dedotti dai fosfiti, ma nondimeno sempre assai minori di quelli ottenuti per l'ossido fosforoso da Thorpe e Tutton.

Sembrerebbe confrontando i valori dell'anidride fosforica e quelli dell'anidride fosforosa dedotti o dai sali o dagli acidi che il fosforo avesse una rifrazione atomica maggiore in quest' ultima, come lo zolfo ha un potere rifrangente maggiore nell'anidride solforosa che in quella solforica: come auche sembra che i valori dell' anidride fosforica che soddisfano per i fosfati e i metafosfati non valgauo per il pirofosfato e l'acido pirofosforico : ma su tale questione mi propongo di ritornare. In altra Nota di prossima pubblicazione studierò altri composti del fosforo e gli eteri dei suoi acidi.

Padova. Istituto di Chimica Generale. Luglio 1892.

Sopra alcuni derivati della cantaridina;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 6 novembre 1892*).

Nel desiderio di aumentare le mie cognizioni intorno alle proprietà della cantaridina, ho studiato alcune reazioni, riferite nel presente scritto, che è continuazione di lavori antecedenti ([1]). Benchè le presenti esperienze lascino nell' incertezza o nell' oscurità alcuni tratti, tuttavia mi sembra che portino un gruppo di fatti non privi di interesse per una futura discussione intorno alla costituzione della cantaridina.

In altra occasione ([2]) ho fatto notare che gli ossidanti non fanno presa sulla cantaridina o danno prodotti varii ed incerti; ora devo quì aggiungere che altrettanto può dirsi degli alogeni, sia liberi che nelle combinazioni appropriate per farli entrare in reazione. È bensì vero che ho sempre impiegato, nei varii tentativi da me fatti, delle quantità di materia prima molto limitate e non è impossibile mi sia sfuggito qualche prodotto, formatosi in piccole quantità, forse molto interessante.

In vista delle difficoltà di far reagire sulla cantaridina sostanze di carattere negativo per giungere ad uno scopo scelsi altre vie delineate in parte dai presenti lavori.

Finora l'azione dei riducenti sulla cantaridina non è stata studiata, se tutto al più si fa eccezione per l'acido jodidrico, il quale dà luogo alla formazione di un prodotto jodurato in cui un atomo di ossigeno è sostituito da 2 atomi di sodio ($C^{10}H^{12}O^3J^2$) ed inoltre determina l'isomerizzazione della cantaridina stessa ([3]) comportandosi in ciò come altri acidi minerali energici, quali l' acido cloridrico, nitrico, solforico ([4]) e la sua cloridrina ([5]).

Io volli entare l'azione dell'idrogeno nascente sulla cantaridina e sopra qualcuno dei suoi derivati, e quì ora darò la descrizione delle esperienze eseguite.

([1]) Gazz. chim. ital, XXI, I e II nota.

([2]) Ivi.

([3]) Piccard. Ber. d. d. chem. Ges. X, 1504.

([4]) Esperienze inedite.

([5]) Anderlini e Ghira. Gazz. chim. ital. XXI.

Como era da prevedersi la cantaridina non viene attaccata dall'idrogeno nascente, nei liquidi acquosi, in nessuna condizione in causa della sua poca solubilità e resistenza agli agenti chimici. Anche n soluzione acetica rimane inalterata per quanto sieno stati variati i metalli fatti reagire. Nè a migliori risultati giunsi tentando le soluzioni alcaline, nelle quali la cantaridina è solubile, cimentando il zinco, il magnesio e l' amalgama di sodio anche esagerando le proporzioni. Favorevole riescì invece il risultato coll'applicazione del metodo di Ladenburg procedendo come segue.

In un apparato a riflusso si introducono 2 gr. di cantaridina con 40 cc. di alcole assoluto e del sodio in pezzi fino a raggiungere rapidamente la condizione di viscosità del liquido tale che il metallo non reagisca che a 150-160°, tale condizione si cerca di mantenere alternando le aggiunte di sodio ed alcole fino ad impiegare circa 10 gr. di metallo e 80-90 cc. di alcole. Dalle esperienze che fino ad ora ho eseguite mi sembra che aumentando i due agenti il rendimento non sia migliore, esso si limita da 0,3 gr. a 0,4 gr. per le proporzioni sopraindicate.

Allorquando tutto il sodio è scomparso, si lascia raffreddare la massa, si tratta con acqua, si distilla tutto l'alcole e la soluzione fortemente alcalina si tratta con acido cloridrico fino a reazione acida. La cantaridina, che non venne ridotta, si separa in minuti cristallini il cui peso con quello del prodotto della reazione e presso a poco il complemento del peso primitivo di quella impiegata. Il liquido separato per filtrazione si agita ripetutamente con etere, il quale lascia, per la distillazione, un residuo che è formato dal prodotto della reazione con un po' di cantaridina inalterata. La completa depurazione del nuovo corpo si raggiunge ripigliando con benzina il residuo della soluzione eterea, aggiungendo alla soluzione benzinica un po' di ligroino bollente fra 50-80° fino a produrre un intorbidamento ed abbandonando al riposo il miscuglio. Dopo un certo tempo il liquido, che pel ligroino era divenuto torbido, si chiarifica e sul fondo del recipiente si raccoglie una sostanza oleosa, un po' colorata in bruno, che si allontana decantando il liquido limpido. Tale liquido si distilla fino a piccolo volume, si mescola con un eccesso dello stesso ligroino e si abbandona nuovamente al riposo; dal liquido lattiginoso si separano dei cristalli scolorati, che si raccolgono su di un filtro, si lavano con ligroino

e si fanno ricristallizzare dall'acqua bollente fino a raggiungere il punto di fusione costante a 129°.

I numeri delle analisi concordano colla formola $C^{10}H^{14}O^{3}$.

I. 0.1551 gr. di sostanza diedero 0,3738 gr. di CO^{2} e 0,1078 gr. di $H^{2}O$.

II. 0,1287 gr. di sostanza diedero 0,3110 gr. di CO^{2} e 0,0880 gr. di $H^{2}O$.

III. 0,1312 gr. di sostanza diedero 0,3172 gr. di CO^{2} e 0,0910 gr. di $H^{2}O$.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per la formola
	I.	II.	III.	$C^{10}H^{14}O^{3}$
C	65,72	65,90	65,93	65,93
H	7,72	7,59	7,70	7,69

Questa sostanza è solubile nell' acqua molto più a caldo che a freddo, solubilissima a freddo nell' alcole e benzina. Coi reagenti metallici non dà reazioni apparenti, solo col nitrato di argento in soluzione ammoniacale a caldo dà luogo ad imbrunimento e precipitazione senza specchio.

Dinitroidrazone e sue riduzioni.

L' idrazone-cantaridina [1] non viene attaccato dall'idrogeno nascente nemmeno nelle condizioni in cui reagisce colla cantaridina. Questo composto partecipa del resto della resistenza all'azione dei reattivi della cantaridina stessa. Nella speranza di rendere più facile l' azione dei riducenti cercai di trasformarlo in nitroderivato.

A tale uopo si introduce per piccole porzioni 2 gr. di idrazone in 20 gr. di acido nitrico ($d = 1,48$) evitando l'innalzamento della temperatura. La soluzione si effettua rapidamente e si forma un liquido bruno intensamente in sulle prime, ma poi la tinta diventa più chiara. Si versa allora in molta acqua agitando vivamente; si separa un precipitato giallo-fioccoso, che si raccoglie su di un filtro,

[1] Anderlini. Gazz. chim. ital. XXI.

si lava con acqua e poi si fa seccare. Per depurarlo si scioglie nell'acido acetico assolutc bollente, dal quale si separa pel raffreddamento in minuti cristallini di un color giallo-carico, ma che diventa di un giallo puro dopo averlo ridisciolto nell'acido acetico bollente e scolorando con carbone animale. Non fonde a 320°.

Dall'analisi risulta che esso contiene due gruppi NO^2 e perciò ad esso spetta la formola

$$C^{16}H^{16}(NO^2)^2NO^3 .$$

I. 0,1910 gr. di sostanza diedero 0,3556 gr. di CO^2 e 0,0818 gr. di H^2O.

II. 0,2074 gr. di sostanza diedero 0,3858 gr. di CO^2 e 0,0846 gr. di H^2O.

III. 0,1518 gr. di sostanza svolsero cc. 18,9 di N a 9° e 770^{mm}.

IV. 0,1892 gr. „ „ cc. 23,6 di N a 7° e 776^{mm}.

In 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C^{16}H^{16}(NO^2)^2NO^3$
C	50,77	50,73	—	—	51,06
H	4,75	4,53	—	—	4,25
N	—	—	15,12	15,11	14,89

Il dinitroidrazonec-antaridina è una sostanza di un giallo vivo, insolubile nell'acqua, nell'alcole e nella maggior parte degli altri solventi, solubile nell' acido acetico glaciale caldo dal quale si deposita in minuti cristalli. A contatto degli alcali assume una tinta scarlatta.

La soluzione acetica gialla diventa di una bella tinta rosso-violacea introducendovi una lamina di zinco.

Questo composto può essere ridotto ma con esito diverso a seconda del metodo che si segue.

I. *Riduzione con zinco ed acido acetico.*

In un pallone munito di refrigerante a ricadere si introducono 2 grammi di dinitroidrazone, 10 gr. di polvere di zinco, 100 cc.

di acido acetico a 25 per cento e si porta il miscuglio all'ebullizione. Il liquido dopo un po' di tempo assume la tinta rossa sopraindicata ed il nitroidrazone entra lentamente in soluzione. A questo punto si aggiungono altri 5 gr. di zinco e si continua la ebullizione fin che la tinta rossa dia luogo ad una gialla. Si sospende allora l'ebullizione e si distilla l'acido acetico eccedente a pressione ridotta fino a secchezza. Il residuo rimasto nel pallone, che si colora in parte in rosso appena viene a contatto dell'aria, si esaurisce con acqua bollente, la quale lascia indietro del zinco rimasto inattaccato misto a sostanza bruna, mentre la soluzione acquosa è fortemente colorata in rosso. Svaporata tale soluzione a b. m. fino a piccolo volume, si separa una sostanza cristallina fortemente colorata in bruno al pari del liquido. I cristalli raccolti su di un filtro, ridisciolti nell'acqua bollente e scolorando con carbone animale, si depositano incolori.

Il punto di fusione 201° e la forma cristallina fecero riconoscere il prodotto della riduzione per cantaridinimide altrove da me descritto [1].

Oltre a questo corpo non riescii ad isolarne altri.

II. *Riduzione con sodio ed alcole.*

Grammi 2 di nitroidrazone con 25 cc. di alcole assoluto vennero introdotti in apparato a ricadere, si aggiunsero rapidamente 4 gr. di sodio in pezzi scaldando solo quando il metallo non reagiva quasi più.

Per l'aggiunta dei primi pezzi di sodio i cristallini di nitroidrazone assumono una tinta scarlatta e poi entrano lentamente in soluzione, il liquido assume una tinta rossa che man mano va verso il rosso-bruno.

Si lascia raffreddare la massa, dopo scomparso tutto il sodio, e si tratta con acqua, che tutto scioglie, e si distilla l'alcole a pressione ridotta.

Il liquido fortemente alcalino agitato ripetutamente con etere cede a questo una piccolissima quantità di sostanza colorata in giallo, che rimane come residuo dopo aver distillato il solvente,

(1) Anderlini. Gazz. chim. XXI.

ma che non ho potuto studiare perchè in troppo piccola quantità. Il liquido alcalino venne soprasaturato con acido cloridrico che determinò la separazione di un precipitato bruno, il quale raccolto su di un filtro venne bollito con alcole concentrato ripetutamente. Dalla soluzione alcolica si separarono pel raffreddamento dei cristalli ancora colorati ma che ridisciolti nell'alcole, scolorando con carbone animale, si ottennero bianchi. Il punto di fusione 214°, la forma dei cristalli, e la sua quasi insolubilità nell'acqua e la poca nell' alcole permisero di riconoscere questa sostanza per cantaridina.

Anche dal liquido acquoso separato dal precipitato per agitazione coll' etere non ottenni che delle piccole quantità di cantaridina.

Disidratazione della cantaridinimide.

Fra i derivati della cantaridina più semplici vi ha la cantaridinimide, $C^{10}H^{13}O^{3}N$, in cui trovasi già un atomo di ossigeno in meno del corpo generatore. Avendone in qualche occasione sperimentata la stabilità essa poteva offrire il destro per tentare reazioni limitate e quindi in opportune condizioni la possibilità di nuove eliminazioni di ossigeno. L' esito dei tentativi corrispose all'aspettativa, come verrà or ora dimostrato.

Grammi 4 di cantaridinimide con 14 gr. di ossicloruro di fosforo vennero introdotti in un matraccio a lungo collo e scaldato in bagno di olio in modo da mantenere una moderata ebullizione. Dopo circa una mezz' ora si ottiene una soluzione perfetta, dalla quale, progredendo nel riscaldamento, si separa una sostanza solida che si deposita sulle pareti del recipiente, mentre il liquido si fa bruno. Dopo circa due ore a due ore e mezzo di ebullizione si versa il contenuto del matraccio in una capsula e si elimina l' ossicloruro di fosforo a b. m.. Si introduce intanto nel matraccio un po' di acqua per togliere la sostanza rimasta aderente alle pareti e si versa sul residuo rimasto nella capsula.

Tale residuo forma una massa vischiosa-bruna, che si consolida aggiungendovi qualche goccia di acqua e rimovendo con un bastoncino di vetro Si stempera la massa consolidata nell' acqua e poi si raccoglie su un filtro, si lava con un po' di acqua fredda,

e si fa sciogliere nell'acqua bollente. Dalla soluzione si deposita pel raffreddamento un olio che rende il liquido lattiginoso; col riposo si formano dei cristalli brillanti, ancora colorati in bruno, ma che però si ottengono bianchi, ripetendo le cristallizzazioni dall'acqua, scolorando con carbone animale ed in fine cristallizzando dall'alcole bollente e diluito fino a raggiungere il punto di fusione costante a 137°.

Il composto così ottenuto analizzato diede numeri che conducono alla formola $C^{10}H^{11}O^2N$.

I. 0,1571 gr. di sostanza diedero 0,3886 gr. di CO^2 e 0,0924 gr. di H^2O.

II. 0,1662 gr. di sostanza diedero 0,4110 gr. di CO^2 e 0,0958 gr. di H^2O.

III. 0,1759 gr. di sostanza diedero cc. 12,2 di N a 14° e 754mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{10}H^{11}O^2N$
C	67,46	67,44	—	67,79
H	6,53	6,40	—	6,21
N	—	—	8,20	7,90

Cristallizzato dall'acqua bollente questo corpo si deposita in cristalli aggruppati in forma di squame bianche assai brillanti di aspetto madreperlaceo, dall'alcole invece per lenta evaporazione, in bei cristalli incolori, d'aspetto vitreo. Quando contiene ancora, anche piccolissime quantità delle sostanze che la rendono impura, questa sostanza si fonde sotto l'acqua bollente e pel raffreddamento si separa oleosa e tale rimane qualche tempo, quando è pura si scioglie senza fondere e cristallizza senza divenire oleosa.

Il Prof. G. B. Negri ebbe la compiacenza di comunicarmi i dati cristallografici seguenti:

Sistema cristallino: mouoclino.

$$a : b : c = 2,0001 : 1 : ?$$

$$\beta = 65^0,28' \, ^1/_3$$

Forme osservate: (100), (001), (110).

Angoli	Misurati limiti		Misurati medie	n	Calcolati
100 : 110	60°,56'	—61°,22'	61°,12' ½	5	*
110 : 001	78 ,22 ½	—78 ,36 ½	78 ,28	10	*
110 : $\bar{1}$10	57 ,33	—57 ,36	57 ,34 ½	2	57°,35'
100 : 001	65 ,23	—65 ,28	65 ,26	5	65 ,28

Cristalli incolori, trasparenti, nella maggior parto dei casi prismatici ed allungati secondo l' asse *y*, talvolta laminari secondo (001). In generale le facce sono corrose ed irregolari.

Padova. Istituto chimico dell'Università. Agosto 1892.

Sopra l' azione delle diammine sulla cantaridina;

nota di F. ANDERLINI.

(*Giunta il 6 novembre 1892*).

Il modo di comportarsi della cantaridina come funzione chimica sembra quello di un' anidride di acido bibasico, rispetto a varie basi ed alcoli. Da ciò se ne inferì che questo corpo avesse a contenere due carbonili, peraltro senza esperienze dirette alla dimostrazione perentoria del fatto.

Ammettendo giusta questa veduta, si deve anche ammettere allora che uno dei quattro atomi di ossigeno formi coi due carbonili il gruppo anidridico e resterebbe a vedere in quali condizioni si trovi il quarto atomo d'ossigeno. In ogni modo è possibile che esistono due gruppi CO oppure COH e CO e si trovino vicini; in tal caso può avvenire la condensazione della cantaridina colle ortodiammine con eliminazione di $2H^2O$ mentre non è per ora pre-

vedibile con sufficiente probabilità ciò che dovrebbe avvenire nel caso dell'esistenza del gruppo anidridico [1].

Può anche darsi che nella cantaridina esista un gruppo lattonico ma anche questo non fu dimostrato finora benchè tale congettura trovi appoggio nel fatto che dai sali, derivati dalla cantaridina, non si può isolare l'acido cantaridinico che vi corrisponde, il quale è sconosciuto, perchè esso si decompone immediatamente in acqua e cantaridina, che nè è l'anidride.

Le ortodiammine aromatiche reagiscono colla cantaridina come cogli ortodichetoni mentre del tutto diverso è il suo comportamento coll'etilendiammina.

I. *Azione dell'etilendiammina.*

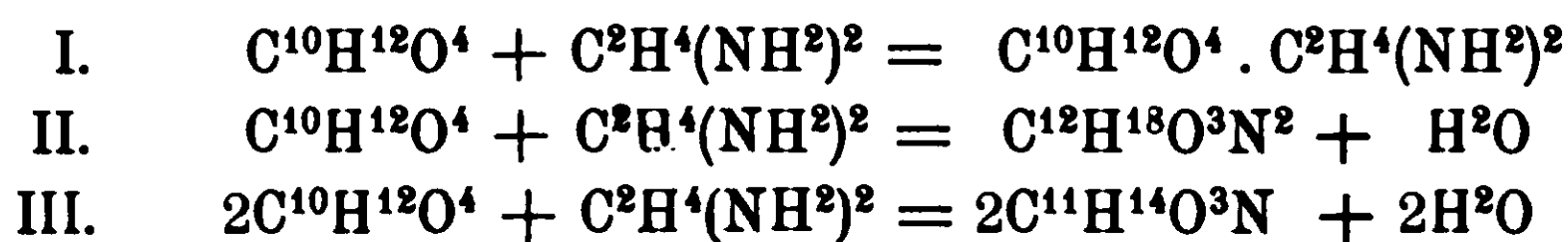
La reazione che interviene fra la cantaridina e l'etilendiammina varia d'indirizzo col variare di certe condizioni, quali lo stato di divisione o della temperatura e si possono seguire le diverse fasi.

Mescolando le due sostanze in proporzioni equimolecolari in soluzione alcoolica alla temperatura ordinaria avviene semplicemente l'addizione dei due corpi; se poi si scalda a 100^0 in tubo chiuso lo stesso miscuglio si formano simultaneamente due sostanze, una a reazione energicamente basica, l'altra neutra.

L'andamento della reazione può essere verosimilmente espresso colle equazioni seguenti:

$$\text{I.} \quad C^{10}H^{12}O^4 + C^2H^4(NH^2)^2 = C^{10}H^{12}O^4 . C^2H^4(NH^2)^2$$

$$\text{II.} \quad C^{10}H^{12}O^4 + C^2H^4(NH^2)^2 = C^{12}H^{18}O^3N^2 + H^2O$$

$$\text{III.} \quad 2C^{10}H^{12}O^4 + C^2H^4(NH^2)^2 = 2C^{11}H^{14}O^3N + 2H^2O$$

La equazione I esprime la formazione di un prodotto di addizione, la II di una base energica e la III di un corpo neutro, probabilmente di natura imidica, isomero col derivato metilico della cantaridinimide [2], che resiste all'azione degli alcali e non si combina cogli acidi.

[1] Sopra questo argomento mi riserbo di ritornare in seguito e dopo ultimate altro esperienze in corso dirette a chiarire quanto rimane oscure delle presenti.

[2] Anderlini. Gazz. chim. XIX, 461.

Mi sembra degno di nota che nella reazione fra la cantaridina e l'etilendiammina non avvenga eliminazione che di un solo atomo di ossigeno tanto nella formazione dell'uno che dell'altro dei due prodotti di condensazione. Nella formazione del composto basico la molecola dell'etilendiammina entra per intiero, mentre avviene scissione nella formazione del composto imidico per l'intervento di due molecole di cantaridina.

Prodotto di addizione della cantaridina coll'etilendiammina.

In apparato a ricadere, o meglio in un tubo da chiudere, si introducono quantità equimolecolari di cantaridina e di etilendiammina sciolte in circa 20 volte il loro peso di alcole assoluto. La cantaridina deve essere in uno stato di grande divisione, quale si ottiene sciogliendola nell'acido nitrico concentrato e poi versando la soluzione in molta acqua fredda.

La temperatura del miscuglio della cantaridina coll' etilendiammina si innalza sensibilmente ed è necessario agitare vivamente per evitare l' agglomeramento della sostanza solida e ciò fin che la temperatura diminuisce. Se la temperatura dell'ambiente è fredda conviene scaldare in bagno d' acqua a 40-50^0 per alcune ore agitando frequentemente. In tali condizioni non si ottiene una soluzione, ma rimane indisciolta una polvere assai tenue, bianchissima che si raccoglie su di un filtro, si lava ripetutamente con alcole assoluto ed infine con etere. Così ottenuta presenta un punto di fusione intorno ai 190^0 con decomposizione ma senza annerimento ed è completamente solubile con facilità nell'acqua fredda. Il rendimento è quantitativo.

Una depurazione completa si raggiunge sciogliendo il prodotto nella minima quantità possibile di acqua fredda e precipitando con molti volumi di alcole assoluto; ripetendo due volte simile trattamento si arriva al punto di fusione costante a 195^0 con rapida decomposizione.

L'analisi fornì numeri sufficientemente concordanti colla formola

$$C^{10}H^{12}O^4 \, . \, C^2H^4(NH^2)^2 \quad .$$

I. 0,1399 gr. di sostanza diedero 0,2870 gr. di CO^2 e 0,1042 gr. di H^2O.

II. 0,1699 di sostanza diedero cc. 16,2 di N misurato a 24^0 e 760^{mm}.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C^{10}H^{12}O^4 . C^2H^4(NH^2)^2$
C	55,94	—	56,25
H	8,27	—	7,81
N	—	10,91	10,93

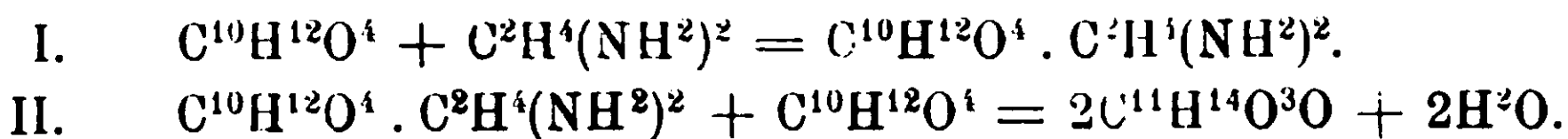
Sostanza bianca insolubile nell'alcole. nell' etere, nella benzina, solubilissima nell'acqua fredda, dalla soluzione concentrata l'alcole la precipita. Bollita coll'acido cloridrico si separa della cantaridina.

Allorquando si scalda a 100^0 in tubo chiuso la cantaridina coll' etilendiammina, nelle proporzioni sopra indicate, nello stesso solvente, il corpo ora descritto scomparisce totalmente dopo circa 2 ore, si ottiene una completa soluzione e, come sopra ho accennato, si formano due sostanze in proporzioni variabili a seconda di certe circostanze.

Se si impiega la cantaridina in cristalli piuttosto grossi si ottiene il massimo rendimento della sostanza indifferente ed il minimo di base, se invece si impiega cantaridina molto divisa, preparata nel modo sopra descritto, e si agita con energia e di frequente fin dal principio, la proporzione del corpo neutro si riduce a sua volta al minimo mentre di altrettanto aumenta il corpo basico.

È probabile quindi che lo stato di divisione della cantaridina, e quindi un più o meno intimo contatto delle due sostanze reagenti e l'intervento del calore sieno le principali cause dell' indirizzo della reazione. Il primo prodotto della reazione è, come sopra venne dimostrato, un composto che si forma per la semplice addizione delle molecole dei due corpi, il quale pel calore perde una molecola di acqua e si forma la base, mentre se intervengono due molecole di cantaridina, l' una si addiziona all' etilendiammina e l'altra reagisce sul composto che si forma generando due molecole del corpo neutro. L'equazione III verrebbe quindi a modificarsi nel modo seguente :

I. $C^{10}H^{12}O^4 + C^2H^4(NH^2)^2 = C^{10}H^{12}O^4 . C^2H^4(NH^2)^2.$

II. $C^{10}H^{12}O^4 . C^2H^4(NH^2)^2 + C^{10}H^{12}O^4 = 2C^{11}H^{14}O^3O + 2H^2O.$

La separazione dei due composti si effettua agevolmente allontanando prima l' alcole per distillazione ed il residuo che rimane sciropposo, ma si consolida in una massa cristallina agitando con un bastoncino di vetro, si tratta con acqua fredda. Ciò che rimane indisciolto è il corpo neutro, mentre passa in soluzione la base.

Si raccoglie su di uu filtro la sostanza insolubile nell' acqua fredda e si depura facendola sciogliere nell'acqua bollente dalla quale pel raffreddamento cristallizza in belle squamette bianche, madreperlacee. Dopo qualche ricristallizzazione dall'acqua e dall' alcole diluito si ottiene col punto di fusione costante a 219-220°.

Le analisi di questo corpo seccato a 100° diedero numeri concordanti colla formola

$$C^{11}H^{14}O^{3}N.$$

I. 0,1382 gr. di sostanza fornirono 0,3202 gr. di CO^2 e 0,0924 gr. di H^2O.

II. 0,1282 gr. di sostanza fornirono cc. 8,2 di N misurato a 30° e 762 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato $C^{11}H^{14}O^{3}N$
	I.	II.	
C	63,19	—	63,15
H	7,41	—	7,17
N	—	6,94	6,69

Il Prof. G. B. Negri ebbe a comunicarmi cortesemente i dati cristallografici seguenti :

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 2,2811 : 1 : 1,7906.$$

$$\beta = 75^{0},58'.$$

Forme osservate : (100) . (110) , $(\bar{1}11)$, $(\bar{1}03)$.

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti :

Angoli	Misurati		n	Calcolati
	limiti	medie		
100 : 110	65°,28'— 65°,52'	65°,41'	12	*
$\bar{1}00:\bar{1}11$	74 ,29 — 74 ,56	74 ,45	12	*
$\bar{1}11:\bar{1}\bar{1}1$	114 ,42 —114 ,49	114 .46 ½	8	*
$110:\bar{1}10$	48 ,23 — 48 ,46	48 ,36	8	48°,38'
$\bar{1}10:\bar{1}11$	28 ,87 — 28 ,57	28 ,47	7	28 ,51
$110:\bar{1}11$	48 ,29 — 48 ,56	48 ,45	7	48 ,45
$\bar{1}11:\bar{1}03$	61 ,27 — 61 ,48	61 ,32	8	61 ,36 ½
$110:\bar{1}03$		90 ,81	1	90 ,28
$\bar{1}00:\bar{1}08$	88 ,48 — 88 ,54	88 ,51	4	88 ,52

Cristalli incolori, trasparenti, allungati secondo z con abito prismatico nella maggior parte dei casi, talvolta laminari secondo (100). Le facce di tutte le forme splendono immagini nette e semplici. La ($\bar{1}03$) presenta facce secondarie.

Un piano di massima estinzione su $1\bar{1}0$ forma a luce bianca con z verso l'angolo piano [$1\bar{1}0:\bar{1}00$] : [$1\bar{1}0:1\bar{1}\bar{1}$] un angolo di 34° circa.

Attraverso (100) esce un asse ottico.

Raramente ho osservato qualche geminato secondo 100.

Poco solubile nell'acqua calda, si deposita da questa pel raffreddamento in belle squame madreperlacee, dall'alcole invece in cristalli incolori. È solubile negli altri solventi.

Scaldata anche a lungo con potassa o con barite non si decompone, non si combina cogli acidi e non dà reazioni apparenti coi reattivi metallici.

La base rimasta in soluzione nell'acqua, che servì alla separazione del corpo precedente, per svaporazione resta sotto forma di una massa vischiosa, colorata leggermente in giallo-bruno, si consolida rimestandola con un bastone di vetro. L'eccessiva solubilità

di questo corpo in tutti i veicoli rende malagevole la sua depurazione, per cui ho preferito di trasformarla in cloridrato, il quale essendo poco solubile nell'alcole concentrato e freddo, permette di ottenerlo puro mediante alcune ricristallizzazioni dall'alcole bollente. Raggiunto il punto di fusione costante a 258° sciolsi il cloridrato in piccolissimo volume di acqua, la soluzione introdussi in imbuto di spartimento e mescolai con eccesso di potassa concentrata, allo scopo di isolare la base e renderla meno solubile. In fatto, benchè estremamente solubile essa forma uno strato sul liquido alcalino che si toglie mediante agitazioni con etere. Conviene seccare la soluzione eterea diluita con alcuni bastoncini di potassa fusa essendo la base organica meno solubile nell'etere anidro che in quello saturo di acqua, per modo che dopo distillato l'eccesso di solvente essa si separa cristallizzata. Alcune ricristallizzazioni dall' etere anidro bastano ad una completa depurazione e raggiungere il punto di fusione costante a 94-95°.

Questa base è solida, cristallizza dall' acqua in cristalli abbastanza voluminosi quando la soluzione diventa sciropposa. In cristalli pure voluminosi e trasparenti si deposita dalla soluzione eterea per lenta evaporazione, ma essi effloriscono all' aria e diventano opachi perdendo etere.

I cristalli trasparenti appena tratti dall'etere fondono fra 50-53°; ciò fa congetture che contengano dell'etere di cristallizzazione che perdono nel vuoto ed allora il composto fonde a 94 95°. Reagisce energicamente basica coi reattivi colorati, si combina cogli acidi dando sali ben definiti e cristallizzati. Coi reattivi seguenti dà:
precipitato bianco col cloruro mercurico;

bruno-chiaro coll'joduro potassico jodurato;

„ coll'joduro di cadmio e potassio solubile in eccesso di reattivo;

giallo-pallido coll'acido fosfomolibdico;

giallo-vivo e cristallino coll'acido picrico;

bianco col tannino.

Cloridrato. — Si ottiene direttamente. Sale cristallizzabile in cristalli scolorati e regolari dalla soluzione acquosa, però molto concentrata perchè solubilissimo anche a freddo. È solubile nell'alcole concentrato a caldo, molto meno a freddo. Si porta difficilmente in soluzione in questo veicolo quando è in cristalli voluminosi e solo dopo prolungata ebullizione.

Per lenta evaporazione della soluzione acquosa ottenni dei cristalli bene sviluppati studiati dal Prof. G. B. Negri che volle fornirmi cortesemente i dati seguenti :

Sistema cristallino : triclino.

$$a : b : c = 1,26395 : 1 : 0,55147.$$

A = 105°,02′	α = 75°,27′
B = 101 ,55	β = 78 ,42
C = 86 ,04	γ = 90 ,55

Forme osservate : (100) , (110) , (010) , (001) , (111) , $(1\bar{1}1)$.

I risultati delle misure e del calcolo sono i seguenti :

Angoli	Misurati limiti	Misurati media	n	Calcolati
100 : 110	52°,30′—52°,40′	52°,35′	7	*
110 : 010	39 ,15 —38 ,25	38 ,20	8	*
100 : 001	78 ,23 —78 ,53	78 ,42	10	*
110 : 111	43 ,11 —43 ,36	43 ,23	4	*
111 : 001	27 ,51 —28 ,00	27 ,53	6	*
010 : $\bar{1}00$	89 ,05 —89 ,13	89 ,09	8	89°,05′
010 : 001	75 ,27 —75 ,28	75 ,27 ½	2	75 ,27
110 : 001	71 ,05 —71 ,27	71 ,17	4	71 ,16
100 : 111		63 ,41	1	63 ,45
111 : 010		55 ,23	1	55 ,16 ½
100 : $1\bar{1}1$	57 ,36 —57 ,52	57 ,40	6	57 ,38
$0\bar{1}0$: $1\bar{1}1$	75 ,14 —75 ,26	75 ,20	4	75 ,21
001 : $1\bar{1}1$	35 ,55 —36 ,19	36 ,07	6	36 ,04
$1\bar{1}1$: $\bar{1}\bar{1}1$		97 ,28	1	97 ,32
111 : $1\bar{1}1$		49 ,16	1	49 ,23

Cristalli incolori, trasparenti, laminari secondo (100). Eccettuata la (100), le altre pinacoidi presentano facce poco estese, specialmente le (111), (110); però le facce di tutte le forme splendono bene e danno al goniometro immagini nette e semplici.

Sopra la faccia 100 a luce bianca, un piano di massima estinzione forma con lo spigolo [100 : 110) nell'angolo piano [100 : 110]: [100 : 111] un angolo di 72 $^{01}/_{2}$. Attraverso (100) esce un asse ottico.

Cloroplatinato. — Questo composto si deposita sotto forma di un precipitato giallo-carico mescolando le soluzioni concentrate del cloridrato della base e di cloruro di platino. Il cloroplatinato così ottenuto è solubile nell' acqua bollente e si deposita in cristalli giallo-ranciati, bril'anti, laminari. Da una soluzione acquosa, per lenta evaporazione a freddo si deposita in cristalli che affottano la forma prismatica colle facce striate longitudinalmente, forse perchè formati di più individui sovrapposti. In tubo capillare a 250^0 abbruna fortemente, a 257^0 si decompone rammollendosi ma senza liquefare.

Le analisi della base libera hanno dato numeri che concordano colla formola $C^{12}H^{18}O^3N^2$ più che colla formola $C^{12}H^{20}O^3N^2$.

Per i due sali i numeri teorici sono così vicini per le due formole rispettive che l' analisi nulla può decidere. La base libera analizzata venne seccata a peso costante nel vuoto sull'acido solforico, i due sali invece furono seccati a 100^0.

I. 0,1778 gr. di base diedero 0,3936 gr. di CO^2 e 0,1258 gr. di H^2O.

II. 0,1392 gr. di base diedero 0,3080 gr. di CO^2 e 0,0984 gr. di H^2O.

III. 0,1485 gr. di base diedero 15,4 cc. di N misurato a 25^0 e 759 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato	
	I.	II.	III.	per $C^{12}H^{18}O^3H^2$	per $C^{12}H^{20}O^5N^2$
C	60,37	60,34	—	60,50	60,00
H	7,86	7,85	—	7,56	8,33
N	—	—	11,90	11,76	11,66

0,1568 gr. di cloridrato diedero 0,0818 gr. di AgCl.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{12}H^{18}O^{3}N^{2}HCl$	per $C^{12}H^{20}O^{3}N^{2}HCl$
Cl	12,87	12,90	12,80

I. 0,1570 gr. di cloroplatinato lasciò residuo Pt 0,0351 gr.
II. 0,2092 „ „ „ „ Pt 0,4660 „
III. 0,1192 „ „ „ „ Pt 0,0262 „
IV. 0,2750 „ „ „ „ Pt 0,0602 „
In 100 parti :

	trovato				calc. p. $(C^{12}H^{18}O^{3}N^{2})^{2}PtCl^{4}$,	p. $(C^{12}H^{20}O^{3}N^{2})HClPtCl^{4}$
	I.	II.	III.	IV.		
Pt	22,34	22,27	21,97	21,89	21,96	21,92

Le analisi del cloroplatinato I e II furono eseguite sul sale ricristallizzato dall' acqua acidulata con acido cloridrico, quelle ai numeri III e IV col sale precipitato, lavato con alcole e con etere. Le porzioni di sale ai N. I e III e quelle ai N. II e IV provennero da due diverse preparazioni.

Azione delle ortodiammine aromatiche.

La cantaridina reagisce colla o-fenilendiammina e colla o-toluilendiamina in modo analogo ai polichetoni, avviene cioè condensazione con eliminazione di $2H^{2}O$. L' azione delle o-diammine sui polichetoni, fu studiata dapprima da Nietzki e Kehrmann [1] e da quest'ultimo più tardi sviluppata [2] ed in lavori successivi estesa a vari composti chetonici; potendo un simile studio recare qualche luce sulla disposizione dei gruppi che fanno parte della molecola della cantaridina, ho ritenuto opera non inutile studiare l' azione delle due amine sopra ricordate.

Azione della fenilendiammina.

La cantaridina e la fenilendiammina non reagiscono bene che

[1] Berl. Ber. XX, 322.
[2] Berl. Ber. XXIII, 2446.

in soluzione acetica all' ebullizione e perciò ho proceduto come segue.

In un pallone con refrigerante a riflusso ho introdotto le due sostanze in proporzioni molecolari con circa 6 volte il loro peso di acido acetico glaciale portando il miscuglio all' ebullizione che protrassi per cinque ore; tempo necessario per una completa trasformazione. Il contenuto del pallone versai indi in una capsula e feci svaporare tutto l'acido a b. m.. Rimase un residuo vischioso fortemente colorato in bruno che per l'aggiunta di un po' di alcole e rimestato con un bastone di vetro si consolidò in una massa cristallina. Sciolta questa nell'alcole concentrato vi mescolai tanta acqua in modo da ottenere un liquido lattiginoso, che abbandonato al riposo lasciò separare e raccogliere sul fondo del recipiente, una sostanza oleosa, bruna che allontanai decantando il liquido divenuto limpido ma ancora colorato. Una nuova aggiunta d'acqua determinò un nuovo intorbidamento e dopo qualche ora si formarono dei cristalli. Alcune ricristallizzazioni dall' alcole diluito e scolorando con carbone animale permisero di ottenere un corpo bianco col punto di fusione a 163°.

I numeri dell'analisi concordano colla formola

$$C^{16}H^{16}O^{2}N^{2} .$$

I. 0,1392 gr. di sostanza diedero 0,3656 gr. di CO^2 e 0,0764 gr. di H^2O.

II. 0,1774 gr. di sostanza diedero 0,4644 gr. di CO^2 e 0,0958 gr. di H^2O.

III. 0,1335 gr. di sostanza diedero 12 cc. di N misurato a 14° e 758 mm..

In 100 parti:

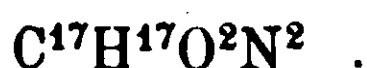
	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{16}H^{16}O^{2}N^{2}$
C	71,63	71,39	—	71,64
H	6,09	6,00	—	5,97
N	—	—	10,61	10,44

Sostanza neutra ai reattivi colorati, insolubile negli acidi diluiti, si scioglie nei solventi ordinari ad eccezione dell' acqua in cui è

quasi insolubile anche a caldo. Da una soluzione alcoolica si ottiene in cristalli incolori, inalterabili all'aria.

Azione della o-toluilendiammina.

Coll' o-toluilendiammina ho proceduto in modo identico come colla fenilendiammina salvo che l' ebullizione fu protratta per 7 ore, perchè la trasformazione non è completa in tempo minore. Anche in questo caso il residuo della evaporazione dell'acido acetico, nel cui seno si compì la reazione, è una massa bruna-vischiosa che si consolida col rimestarla con un po' di alcole. La depurazione del prodotto della reazione riescì più laboriosa che col precedente in causa di una sostanza bruna che inquina con persistenza i cristalli che si depositano dai solventi e non si elimina che con ripetute cristallizzazioni e scoloramenti con carbone animale. Il punto di fusione della sostanza pura è 180-181°.

I numeri ottenuti coll' analisi corrispondono sufficientemente a quelli richiesti per la formula

$$C^{17}H^{17}O^{2}N^{2} .$$

I. 0,1384 gr. di sostanza diedero 0,3646 gr. di CO^2 e 0,0834 gr. di H^2O.

II. 0,1158 gr. di sostanza diedero 0,3074 gr. di CO^2 e 0,0702 gr. di H^2O.

III. 0,1716 gr. di sostanza diedero 14,6 cc. di N. misurato a 14° e 758 mm.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{17}H^{17}O^{2}N^{2}$
C	71,84	72,16	—	72,34
H	6,63	6,73	—	6,38
N	—	—	10,10	9,92

L'aspetto e le proprietà di questo composto sono del tutto simili a quelle del derivato della fenilendiammina. Presenta la solubilità negli stessi veicoli ed è infine neutra ai reattivi colorati.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Agosto 1892.

Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico;

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 6 dicembre 1892*).

Per dare ai miei studi sui perossidi delle diossime e sulle loro interessanti trasformazioni (¹) un più largo sviluppo, ho dovuto preparare molte sostanze di questo genere, sia facendo reagire l'acido nitroso sopra alcuni composti non saturi della serie aromatica, oppure per azione dell' idrossilammina sopra i dichetoni od isonitrosochetoni. Siccome fra questi ultimi composti ho scelto, naturalmente, quelli che sono più facilmente accessibili, così ho avuto occasione di preparare anche la nitrosocanfora, seguendo il metodo proposto da Claisen e Manasse (²).

Sebbene io non intenda occuparmi del problema che riguarda la costituzione della canfora e dei suoi derivati, tuttavia avendo in questa circostanza osservata una elegante trasformazione della nitrosocanfora in imide canforica, comunico brevemente i risultati delle mie esperienze, nell' interesse principalmente di coloro, che si occupano di questo argomento.

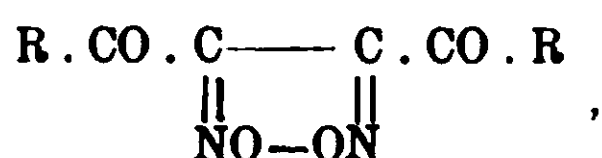
È noto che le sostanze che contengono il residuo isonitroso (ossime)

$$R\,.\,C(NOH)\,.\,R^1$$

si possono, in generale, trasformare con facilità in composti isomeri (imidi), contenenti invece l'aggruppamento

$$R\,.\,CO\,.\,NH\,.\,R^1 \quad \text{oppure} \quad R\,.\,NH\,.\,CO\,.\,R^1\,.$$

(¹) In una prossima comunicazione dimostrerò che anche dai perossidi del tipo

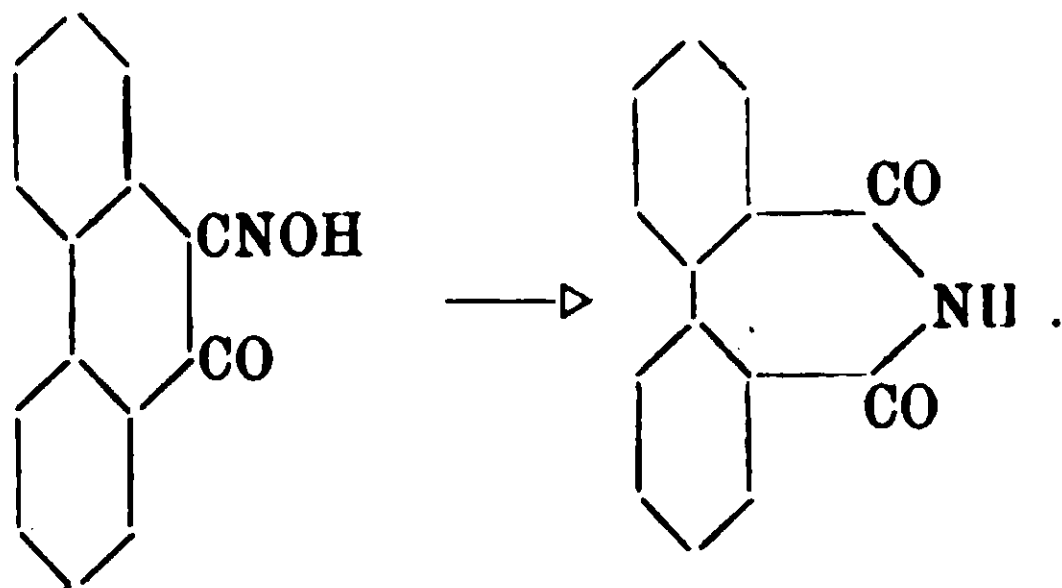
```
R . CO . C——— C . CO . R
         ||       ||
         NO——ON
```

seguendo il metodo di riduzione da me ultimamente proposto, si può passare alle corrispondenti diossime.

(²) Berl. XXII, 530.

Un'analoga trasformazione la possono subìre anche gli isonitrosochetoni

$$R\,.\,CO\,.\,C(NOH)\,.\,R^1 \quad ,$$

ma le esperienze fatte in proposito sono pochissime. Un esempio di questo genere è stato dato da Wegerhoff [1] il quale ha ottenuta la difenimide dalla monossima del fenantrenchinone :

CNOH
CO
——▷
CO
NH .
CO

Ora, siccome l' isonitrosocanfora di Claisen e Manasse contiene, senza dubbio, l'aggruppamento

$$—CO—C(NOH)—\text{(}^2\text{)} \quad ,$$

era da aspettarsi che anche questa sostanza dovesse trasformarsi nell'imide di un acido bibasico, in questo caso il canforico.

L'esperienza ha pienamente confermata la mia previsione.

Si discioglie un grammo di nitrosocanfora in circa 10 volte il proprio peso di acido solforico concentrato ed il liquido, lievemente colorato in bruno, viene riscaldato per cinque minuti a b. m.. Diluendo con acqua si separano aghettini bianchissimi, che si pu-

(1) Berl. Berichte XXI, 2356.

(2) Cazeneuve (Bulletin **31**, I, 558; II, 199), descrive una nitrosocanfora, isomera a quella di Claisen e Manasse, che egli ottiene per riduzione della cloronitrocanfora; egli ammette che il suo prodotto contenga il gruppo

$$\begin{array}{l}—CH\,.\,NO\\ \quad |\\ —CO\end{array} \quad .$$

Questa formola mi pare molto inverosimile, giacchè in tutti i casi finora osservati, in cui il resto —NO si attacca ad un atomo di carbonio, cui è già unito un atomo d'idrogeno, assume l'aggruppamento $=$NOH (Veggasi anche Wallach, Berl. Berichte XXIV, 1547).

purificano facilmente ricristallizzandoli un paio di volte dall'acqua bollente. Si ottengono in tal modo grandi squame, perfettamente incolore, che fondono a 243° (non corr.), ma che sublimano già poco al di sopra di 100°.

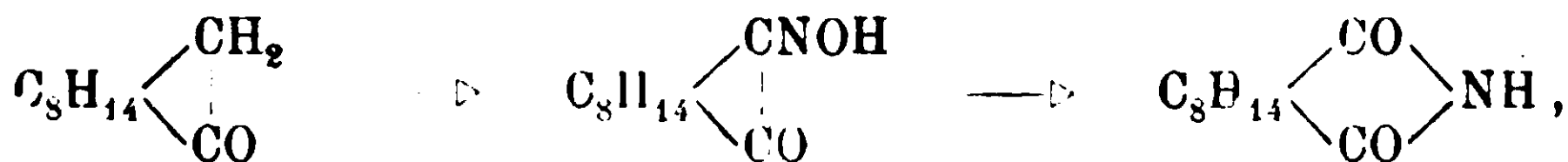
Gr. 0,2403 di sostanza diedero gr. 0,5819 di CO_2 e gr. 0,1837 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{15}NO_2$
C	66,04	66,29
H	8,49	8,28

La composizione di questa sostanza corrisponde quindi a quella dell'imide dell'acido canforico e le sue proprietà coincidono esattamente con quelle indicate recentemente da Winzer (1). Laurent (2) descrive questa imide come una massa gommosa che dopo qualche tempo cristallizza; Ballo (3) dice che in tubo chiuso fonde a 180°; evidentemente questi autori non ebbero il composto allo stato di sufficiente purezza.

Finora l'imide dell'acido canforico era stata ottenuta soltanto partendo dall'acido corrispondente oppure da derivati dello stesso come p. e. dall'etere camferilmalonico (4); l'acido canforico a sua volta era stato preparato dalla canfora, o dai suoi derivati, mediante processi di ossidazione, che possono essere interpretati in vario modo (5). La reazione da me trovata presenta quindi a questo riguardo uno speciale interesse, giacchè senza l'impiego di ossidanti, permette di passare nettamente, mediante il derivato nitrosilico, dalla canfora all'imide dell'acido canforico. Questa trasformazione si può esprimere con lo schema:

$$C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CNOH\\ |\\ CO\end{matrix}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left<\begin{matrix}CO\\ \\ CO\end{matrix}\right>NH,$$

(1) Liebig's Annalen, 257, 308.
(2) Ibid., 60, 239.
(3) Ibid., 197, 332.
(4) Ibid., 257, 298.
(5) Berl. Berichte XXV, 1116.

il quale dimostra che *i due carbossibili dell' acido canforico non possono derivare che dal gruppo* —CO—CH_2— *contenuto nella canfora.*

Non è certamente mia intenzione, per ora almeno, di discutere le diverse formole di costituzione che sono state proposte per queste sostanze e mi limiterò quindi a far osservare che soltanto quelle formole che soddisfano alla condizione ora enunciata, sono in buona armonia con la trasformazione descritta. Non mi sembra perciò necessario ammettere con I. N. Collie (1), che nel passaggio della canfora all'acido canforico avvenga un profondo mutamento nell'assetto della molecola.

Se nel corso delle mie ricerche troverò altri fatti i quali possano avere interesse relativamente al problema della costituzione della canfora non mancherò di rendirli noti.

Accennerò infine che una trasformazione analoga si potrà senza dubbio applicare con vantaggio anche ad altre sostanze naturali, od a derivati di esse che contengono l'aggruppamento —CO—CH_2 - nella loro molecola.

Sopra gli alcaloidi dei semi di « Lupinus albus;

di ARTURO SOLDAINI.

(*Giunta 6 il dicembre 1892*).

Dai semi di *Lupinus albus*, come già comunicai (2), si estraggono, col metodo della calce, due alcaloidi della stessa composizione, $C_{15}H_{24}N_2O$, l' uno cristallizzato nel sistema monoclino, che fonde a 99-100°, l' altro sciropposo, fluorescente in verde, senza odore, o leggerissimamente spermatico, quando è rimasto nel vuoto su acido solforico e calce, di colore più o meno giallo secondo la sua purezza, di consistenza spesso estrattiva, ed anche come miele. Questi alcaloidi si separano, dopo un lungo lavoro, dalla massa

(1) Loco citato.

(2) A. Soldaini, Acc. dei Lincei, VII, fasc. 12—Gazz. chim. ital., marzo 1892 —Archiv. der Pharmacie. Bando 230, Heft 1.

alcaloidea, la quale oltre a contenere della resina e della materia colorante, non è improbabile sia inquinata da resto di basi facilmente volatili od alterabili, fors'anche la lupinidina di Campani (¹), impurezze che si eliminano durante la lavorazione come lo mostra anche la scomparsa dell'odore speciale, fra il coniinico e l'ammoniacale, che ha sempre la sostanza greggia appena estratta. Abbandonando per ora quest' argomento, che pure ha la sua importanza, anche per sapere il numero degli alcaloidi dei semi di *Lupino bianco*, e se quelli da me separati sono preesistenti o prodotto di trasformazione, riferirò intanto solamente le ricerche comparative finora eseguite sopra i due alcaloidi isolati, completandole in seguito con lo studio di tutto il loro comportamento chimico, se disporrò di una quantità sufficiente di alcaloide cristallizzato, la cui separazione dalla massa greggia è lunga, difficile e di rendimento piccolo. Queste difficoltà nel procurarsi il materiale greggio e nella sua purificazione hanno probabilmente contribuito a che i lavori precedenti di Monteferrante (²), di Campani (³), di Battelli (⁴), di Campani e Grimaldi (⁵) rimanessero senza conclusione soddisfacente. Sebbene questi autori ritornassero più volte sull' argomento (1873-1891), restava sempre incerto se uno o più alcaloidi si trovassero nel *Lup. alb.* e se potessero identificarsi con la *lupinina* ($C_{21}H_{40}N_2O_2$), oppure con la *lupinidina* ($C_8H_{15}N$), alcaloidi che Baumert (⁶) estrasse dal *Lupinus luteus*. Oltre a ciò le notizie non concordavano fra loro, i metodi di estrazione e di purificazione erano differenti, e quello che sarebbe stato preferibile (con alcool acidulato di acido cloridrico) riusciva, come ebbi occa-

(¹) Orosi, 1891.

(²) Rendiconti Acc. Scienze fis. e matem. Napoli, anno XII (1873), p. 96.— In questo lavoro l'A. dà alcune proprietà generali dell'alcaloide liquido che concordano con le proprietà della massa greggia alcaloidea da me ottenuta. Questo lavoro di Monteferrante non era conosciuto da quelli che, prima di me, si occuparono dei semi di Lup. albus. Anch'io ne venni a conoscenza dopo dedotte le mie conclusioni.

(³) Orosi, 1881—Sul principio venefico dei semi del Lupino comune.

(⁴) Gazz. chim., 1881.

(⁵) Orosi, 1888—Contribuzione alle conoscenze chimiche nei semi del Lupino bianco.—Orosi, 1891—Sulla Lupinidina.

(⁶) Die Landw. Versuchs-Stationen, 1881—Ann. der Chem. 214, 224 e 225.

sione di provare, troppo costoso dovendo lavorare quantità di una farina che rigonfia molto e ritiene moltissimo solvente, che si perde non disponendo di mezzi industriali. D' altronde sembrava avere importanza la scelta di un metodo di estrazione ed anche la scelta dei semi. Così Bottelli, con un metodo diverso di estrazione, otteneva un risultato differente da Campani e Grimaldi, ed a Monteferrante era avvenuto di ottenere, *con lo stesso metodo*, un alcaloide che era *liquido* se estratto dal Lupino di Napoli, cristallizzato se dal lupino di Bari. Monteferrante stesso non ha dato alcuna analisi (¹). Nessuno degli autori nominati aveva accennato alla presenza di un alcaloide differente dalla Lupinina e Lupinidina nei semi di *Lup. albus*. Mentre Campani e Grimaldi trovavano un alcaloide liquido che, per l'analisi del suo sale di platino, ritenevano *Lupinidina*, invece Bettelli aveva estratto un alcaloide cristallizzato che, senza analizzarlo forse perchè impuro, ritenne senz'altro per *Lupinina*.

Dall'insieme delle mie ricerche, in cui provai diversi metodi di estrazione, si rende molto probabile che i resultati differenti, ottenuti dai citati autori, più che a provenienza diversa dei semi, od a metodo di estrazione, debbano invece attribuirsi alle difficoltà inerenti all' isolamento di un materiale puro ed alla separazione degli alcaloidi fra loro.

Il metodo di estrazione e di purificazione da me preferito è nelle sue particolorità differente dai già noti ed è quello che meglio corrispose finora dal lato economico e dei resultati.

Dei tentativi fatti, per separare e purificare gli alcaloidi con qualcuno dei reattivi generali, non dettero finora buon resultato, ma sarà possibile giungere a qualche conclusione con l' uso del reattivo di Meyer.

1. *Estrazione, purificazione e separazione degli alcaloidi.*

La farina di *Lup. albus.* si scalda con cinque volte il proprio

(¹) Rend. Acc. Sc. Napoli (1875), p. 169. L'A. dice che dal Lupino di Bari ottenne una sostanza, in cristalli aghiformi, con proprietà alcaloidiche. Ripetendo l'estrazione sui Lupini di Napoli ottenne lo stesso " liquido denso " che ebbe nel 1873.

peso di acqua agitando continuamente ed il residuo pressato si tratta di nuovo con metà acqua della precedente. I decotti riuniti si evaporano ad estratto che mescolato a latte di calce e lasciato a sè, viene poi ridotto a polvere secca con aggiunta prima di idrato, poi di ossido di calce, ed infine si estrae a ricadere, per dieci volte consecutive, con benzina di petrolio bollente 85-150°. Con acqua cloridrica, con 4-5 per cento di acido cloridrico puro, si ricuperano gli alcaloidi dalla benzina, ed il soluto, quasi neutro, giallo, del cloridrato, alcalizzato con idrato potassico, si estrae con etere etilico. I residui oleosi, gialli, delle ultime estrazioni eteree, lasciati nel vuoto su acido solforico e calce, difesi dalla luce, si fecero più densi, più gialli e cristallizzarono, mentre i primi, più impuri, non cristallizzarono che per aggiunta di cristalli, ed incompletamente. La massa cristallina, molle come miele, era formata di cristalli sottili, aggruppati a raggi, quasi incolori, io mezzo a molto olio denso come estratto, colorito, difficilmente separabile alla pompa, un po' meglio per compressione fra carta. Ripreso invece con *pochissimo etere puro* si scioglieva l'olio, che separavasi di nuovo per eliminazione del solvente, mentre rimanevano indisciolti alcuni cristalli piccoli, prismatici, incolori e trasparenti, fusibili a 99°. Ripetendo lo stesso trattamento sull'olio riottenuto dall'etere, che a volte ricristallizzava da sè, a volte solo dopo aggiunta di cristalli, separavo alla pompa una seconda frazioue di cristallini sotto forma di *massa cristallina* giallognola, che fondeva a 97°. Dal filtrato separavo, nel modo stesso, una terza frazione in massa *molle semicristallina,* e così di seguito frazioni sempre più impure, di cui l'ultima fondeva a 63°. La polvere cristallina, fondente ai 97°, bastava ricristallizzarla una sola volta dall'etere di petrolio (boll. 45-70°) perchè fondesse a 98-99°, mentre per le altre frazioni, assai impure, occorrevano diverse cristallizzazioni, perchè insieme ai cristalli separavasi spesso un olio donso.

I cristalli ben formati non si colorivano all'aria e rimanevano inalterati lasciati lungamente nel vuoto su acido solforico e calce, mentre le frazioni che avevano il punto di fusione sotto ai 99°, ingiallivano più o meno. ed in questo stato la purificazione con etere di petrolio riusciva meglio perchè la sostanza facilmente alterabile diviene meno solubile nel solvente ed avvieno difficil-

mente che l'alcaloide si separi dall'etere in forma di olio. Quando la purificazione si fa con una parte di alcaloide greggio e 10 p. di etere di petrolio il filtrato s'intorbida e depone immediatamente cristallini incolori, trasparenti o traslucidi, aggregati in ciuffi eleganti. Se la proporzione è di 1 p. su 25 p. di solvente allora l'alcaloide si separa in cristalli ben formati, incrociati variamente, spesso come perette, incolori e trasparenti, ma per averli misurabili occorre una maggiore diluizione.

II. *Proprietà degli alcaloidi.*

Alcaloide cristallizzato. — Fonde a 99°. È in cristalli appartenenti al sistema monoclino, incolori, trasparenti o semitrasparenti, che hanno un sapore intensamente amaro, non digustoso. Solubilissimo in acqua, alcole, etere, cloroformio, meno nel benzolo ed in benzina di petrolio, quasi insolubile a freddo in etere di petrolio (boli. 45-60°), solubile discretamente all'ebollizione, più solubile nell' etere di petrolio bollente da 59-80°. Dall' etere di petrolio e dal benzolo ricristallizza più facilmente che dagli altri solventi che, se impuri, specialmente per alcole, ne impediscono la cristallizzazione e spesso lo separano allora sotto forma di olio incoloro, pesante. Una volta cristallizzato sembra acquisti maggior attitudine alla cristallizzazione.

La soluzione acquosa è affatto trasparente, s'intorbida per ebollizione, viene lattescente, poi separa l' alcaloide sotto forma di olio che può o no cristallizzare. Alla concentrazione 2,43 % non è fluorescente, nè ha potere rotatorio. Ha una reazione fortemente alcalina, come potassa concentrata, irrita la cute e scaldata a circa 70° emana un odore spermatico, s' intorbida e ritorna trasparente a freddo, esperimento che può ripetersi quante volte si vuole.

La soluzione fredda s'intorbida pure per aggiunta di idrato potassico (al 50 %) senza dare alcun odore, separando poi alla superficie gocce bianche, vischiose, senza sviluppare ammoniaca, per l'ebollizione, ma un odore spermatico. Dopo l'ebollizione il liquido torna omogeneo per aggiunta di acqua che ridiscioglie le goccie separatesi.

Su lamina di platino fonde in un liquido incoloro, ingiallisce,

imbrunisce e brucia con fiamma molto luminosa ed in principio dà odore che produce un senso di sapore amaro, infine un odore piccante fra le basi piridiniche e piperidiniche.—In bagno d'acido solforico fonde in liquido denso a 100°, incoloro fino a 150°, poi giallo e bruno-giallo a 160°, rosso a 180°, rosso-bruno a 200°. Può cristallizzare per raffreddamento e meriterà di esaminare in seguito il prodotto risultante, impuro per sostanza colorante, che può eliminarsi precipitando frazionatamente con cloruro di platino. Queste proprietà ed altre, come il punto di fusione, la monoacidità ecc., fanno distinguere l'alcaloide cristallizzato del *Lup. albus* dalla *ossisparteina* ($C_{15}H_{24}N_2O$) che Ahrens [1] ottenne per ossidazione della *sparteina* ($C_{15}H_{26}N_2$) e dalla *pijlliyanina* che Arata e Canzoneri [2] ricavarono dal Licopodium Saururus, rimanendo incerti se le appartenga la formula $C_{14}H_{24}N_2O$, oppure $C_{15}H_{24}N_2O$.

Coi reattivi generali degli alcaloidi un soluto di gr. 0,0161 di cloridrato in cc. 50 di acqua (1 cc. = 0,00032), dette le seguenti reazioni:

1° *Acido fosfomolibdico*—precipitato giallo fioccoso che inverdisce dopo poco, solubile in bleu nell'ammoniaca, scolorandosi a caldo. Il precipitato giallo, con idrato potassico, separa polvere bleu come fosse bleu di Prussia.

2° *Joduro di potassio jodurato* — precipitato rosso bruno.

3° *Cloruro ferrico* — niente.

4° *Ferricianuro potassico* — niente.

5° *Reattivo di Meyer* — precipitato bianco, che si separa in piccoli mammelloni giallognoli.

6° *Cloruro mercurico* — niente, ma in soluto più concentrato, precipitato bianco.

7° *Reattivo Dragendorff* — niente, ma in soluto più concentrato, precipitato giallo o giallo arancio.

8° *Bicromato potassico* — niente, anche in soluto più concentrato.

[1] Ber., t. XXIV, pag. 1095. È biacida.

[2] Gazz. chim. ital. XXII (1892), p. 146. Fonde a 64-65°. Le reazioni col cloruro ferrico, col bicromato potassico e col ferricianuro, per non citarne altre di minore importanza, servono bene a distinguerla. Più probabilmente ha la formula $C_{15}H_{24}N_2O$.

9° *Acido fosfotungstico* — precipitato bianco.

10° *Acido jodidrico jodurato* — precipitato rosso-marrone che viene subito nero.

11° *Acido picrico* — niente, ma in soluto più concentrato, precipitato giallo cristallino.

12° *Acido solforico concentrato* — nessuna colorazione, ingiallimento verso 150°.

13° *Acido solforico e bicromato potassico* — colorazione verde.

14° *Acido solforico ed jodato potassico* (sul residuo di 1 cc.) — leggera colorazione gialla che colorisce in rosso il cloroformio.

15° *Reattivo di Froode* — niente a freddo, rosso fugace a caldo.

16° *Acido solforico e dopo 18 ore acido nitrico* — niente, scaldato per eliminare gli acidi, niente — a freddo si separano alcuni cristallini.

17° *Acido nitrico*—niente— evaporato a b. m., macchia gialla.

18° *Joduro di cadmio e potassico* — precipitato bianco, poi giallognolo, solubile nell'eccesso di reattivo.

19° *Acido fosfo-antimonico*— niente.

20° *Acqua di bromo* — precipitato giallo-arancio pesante.

21° *Vapori di bromo* (sul residuo di 1 cc.)—colorazione gialla.

22° *Permanganato potassico*—decolorazione e precipitato bruno.

23° *Acqua di cloro* — niente — poi ammoniaca, niente.

24° *Cloruro di platino* — niente — precipitato per aggiunta di alcole, che si ridiscioglie a caldo, poi cristallizza. In soluto acquoso precipitato giallo fioccoso.

25° *Cloruro d'oro* — niente, in soluto più concentrato, precipitato giallo che non si riduce per evaporazione.

26° *Reazione Vitali per la Atropina* (HNO_3 e KOH alcoolica) —negativa.

27° *Solfuro ammoniaco* (reazione della Sparteina, sul residuo di 1 cc.) - subito niente — comparisce lentamente una colorazione rossastra alla periferia che si estende al centro e subito scompare — scaldando blandamente per eliminare il solfuro la colorazione è più marcata, specialmente quando si aggiunge dopo una goccia di reattivo.

Alcaloide liquido. — L' alcaloide liquido, fluorescente in verde, che rimane dopo separato il precedente, non cristallizzava lasciato qualche mese nel vuoto su acido solforico e calce, ma si coloriva

molto, ed in parte si resinificava. Con l' acqua dava un soluto albiccio che non filtrava trasparente. Trasformato in cloridrato e purificato per cristallizzazioni ripetute e compressione dei cristalli fra carta, fornisce, con calce ed etere, un olio che non ha più gli stessi caratteri fisici dell'originario: è incoloro, con leggero odore spermatico, appena ottenuto; si colorisce nel vuoto su acido solforico e quasi sempre non cristallizza, ma quando gli si aggiunge una traccia di cristallo dell'alcaloide cristallizzato forma in breve *cristalli grandi e belli,* aggruppati ordinariamente a ventaglio, che non possono separarsi perchè deliquescenti. Appena questi cristalli trasparenti si tolgono dal vuoto e si comprimono fra carta sono dei prismi incolori ben definiti, che si sciupano sotto occhio e spariscono completamente, lasciando sulla carta una macchia che vien presto gialla. I cristalli pure sono sempre un po' ingialliti e frammisti ad olio giallo, spesso, che si separa difficilmente. Andati in deliquescenza, tornano un olio incoloro, che ingiallisce presto all' aria, lentamente nel vuoto secco, ricristallizzando, su acido solforico, confusamente in massa molle come miele, assai deliquescente ed ingiallita. Quest' alcaloide lo designerò col nome di *alcaloide deliquescente.*

Le determinazioni acidimetriche eseguite sugli alcaloidi così ottenuti, ripetute varie volte, su preparazioni differenti, dettero in media questi risultati:

	Alcaloide cristallizzato	alcaloide deliquescente	Alcaloide liquido
HCl %	14,54—14,72	14,44	14,20

Calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$
14,71

L'analisi elementare dette questi numeri:

	Alcaloide cristallizzato		Alcaloide deliquescente		Alcaloide liquido
	I.	II.	I.	II.	
C	72,39	72,64	71,90	73,07	72,15
H	9,72	9,88	9,38	9,47	9,72

Calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$

72,58

9,67

Inoltre l'alcaloide deliquescente dette un cloridrato, un cloroaurato ed un jodometilato con gli stessi punti di fusione che hanno i corrispondenti composti dell' alcaloide liquido e quindi devono ritenersi identici, perchè le differenze nei risultati analitici dipendono dalla alterabilità e deliquescenza dell'alcaloide.

La grandezza molecolare, col metodo di Raoult, è rappresentata dai seguenti numeri:

Trovato		
Alcaloide cristallizzato	Alcaloide liquido	Calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$
243—248 ([1])	251	248

Una soluzione di cloridrato degli alcaloidi, esaminata al polorimetro di Laurent, dette questi risultati:

Alcaloide cristallizzato	Alcaloide liquido	Alcaloide deliquescente
inattivo	*destrogico*	*destrogiro*

L' alcaloide deliquescente, come il liquido ed il cristallizzato, precipita lattescente dalla sua soluzione acquosa pel riscaldamento, poi separa gocce oleose che per agitazione si ridisciolgono interamente a freddo.

L' alcaloide liquido, ripreso più volte, a lunghi intervalli, con etere puro, separava sempre un po' di resina gialla, solubile in alcole; ed il soluto etereo ridava un olio quasi incoloro, che a volte forniva altri cristalli, ma infine rimaneva un liquido estrattivo, non ulteriormente cristallizzabile, che fu riconosciuto per un miscuglio perchè parzialmente solubile in etere di petrolio e perchè dava due solfati acidi cristallizzati, di cui uno solo è solubile in *alcole assoluto freddo*, sui quali composti avrò occasione di ritornare.

([1]) Soldaini, Acc. dei Lincei VII, fasc. 12, (1891).

III. *Alcuni sali degli alcaloidi.*

Cloridrato $C_{15}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$. — *Alcaloide cristallizzato.* — Si prepara neutralizzando l'alcaloide cristallizzato, sciolto nella minore quantità possibile di acqua, con acido cloridrico titolato, evaporando poi blandamente a b. m. fino a sciroppo, che non cristallizza all'aria, ma su calce ed acido solforico in massa bianca cerosa da cui si ottiene, per compressione sollecita fra carta, una massa cerosa che, seccata un poco su acido solforico tanto da polverizzarla, è deliquescente. Se è impuro per resina o materia colorante può rimanere lungamente nel disseccatore, senza cristallizzare, riducendosi a massa estrattiva. Quando è ottenuta dall'alcaloide *greggio* (da cui fu separato buona parte di alcaloide cristallizzato) si separano dei cristalli che sono impuri pel cloridrato dello alcaloide liquido.

Quando è preparato dall'alcaloide *puro*, cristallizzato più volte dall'etere di petrolio, allora fonde a 105-107°, senza colorirsi molto, in tubicino chiuso. Il punto di fusione, già da me indicato, a 124° (1) si deve a presenza di cloridrato dell'alcaloide liquido difficile ad eliminarsi, perchè è quasi solubile come l'altro. Questo cloridrato puro, seccato su calce ed acido solforico, non ingiallisce, seccato in stufa ad acqua, ma semifonde, e dette all'analisi questi risultati:

I. gr. 0,2430 perdettero, in stufa ad acqua, gr. 0,0272 H_2O.
gr. 0,243, seccati prima in stufa ad acqua, dettero gr. 0,174 H_2O e gr. 0,0499 CO_2.
gr. 0,197, seccati su calce ed acido solforico richiesero cc. 6,25 $AgNO_3 \frac{n}{10}$ corrispondenti a gr. 0,02218 Cl

II. gr. 0,3048 perdettero, in stufa ad acqua, gr. 0,0319 H_2O e richiesero cc. 9,6 $AgNO_3 \frac{n}{10}$ corrispondenti a gr. 0,03408 Cl.

	trovato per la I. frazione	trovato per la II. frazione	calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$
H_2O	11,19	10,46	11,23
C	55,97	—	56,16
H	7,95	—	7,80
Cl	11,25	11,17	11,07

(1) Soldaini, Acc. dei Lincei, VII, fasc. 12, (1891).

Il cloridrato della prima analisi fonde a 105-106° quello della seconda analisi fonde a 102-103° e mentre il primo, nella stufa ad acqua, semifonde e ricristallizza incoloro e bene, l'altro semifonde e rimane in massa gialla cristallina. Il cloridrato puro dette un cloroaurato che fondeva a 182-183° e da cui riottenevo l'alcaloide cristallizzato, che fonde a 98-99°, solubile completamente in etere di petrolio.

Il cloridrato seccato va presto in deliquescenza all'aria, poi a volte ricristallizza ed infine si riduce a sciroppo che, posto su acido solforico, generalmente ricristallizza; ma talvolta riducesi secco senza cristallizzare.

Questo cloridrato è solubilissimo in alcool assoluto da cui precipita per aggiunta di etere e poi cristallizza. Questi caratteri differenti assai da quelli del cloridrato dell'alcaloide liquido, interessano le ulteriori ricerche nell'intento di trovare un nuovo metodo di separazione degli alcaloidi del Lupino, che riesca praticamente più facile e meno lungo.

Alcaloide liquido. — Si scioglie in etere puro un dato peso di alcaloide greggio e si estrae con acqua contenente la quantità calcolata di acido cloridrico, si separa e si evapora a b. m. a sciroppo, *che cristallizza facilmente lasciato all'aria.* I cristalli raccolti alla pompa e compressi fra carta cominciano a fondere verso 124°, poi ingialliscono e fondono quasi completamente verso 135°. Purificato per cristallizzazioni ripetute dall'acqua, i cristalli separati alla pompa, compressi fra carta e seccati su acido solforico per un'ora, fondono completamente a 132-133°, ed all'analisi dettero questo risultato:

Gr. 0,5263 perdettero, seccati in stufa ad acqua, gr. 0,0574.
„ 0,2782, seccati, dettero gr. 0,1967 H_2O e gr. 0,5766 CO_2.
„ 0,3030, seccati, richiesero cc. 9,6 $AgNO_3$ N/10 corrispondenti a gr. 0,03369 Cl.

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{15}H_{24}N_2O . HCl + 2H_2O$
H_2O	10.91	11,22	11,23
C	56,52	—	56,16
H	7,82	—	7,80
Cl	11,24	—	11,07

Questo cloridrato si presenta in cristalli ben formati, prismatici, incolori e trasparenti, che perdono lentamente acqua su acido solforico, presto nel vuoto su acido solforico. Insolubilo in etere, solubilissimo in acqua ed in alcool assoluto. Dalla soluzione alcoolica, stratificata di etere, si ottiene in grandi e lunghi cristalli prismatici, che ingialliscono verso 135^0 e non fondono che parzialmente ad una temperatura molto superiore. Questo cloridrato anidro riprende l'acqua all'aria umida e cristallizza. Dalla soluzione del cloridrato si libera con potassa (50 $^0/_0$) una base oleosa, che rende lattescente il liquido e poi separasi in gocce spesse, incolore, senza odore. Scaldando non si sviluppa ammoniaca — non si ha alcuna reazione sulle carte, nè con acido cloridrico i fumi bianchi.

Se impuro è molto igroscopico all'aria. È assai più stabile del cloridrato dell'alcaloide cristallizzato e può seccarsi, senza alterazione, anche a 110-115^0, come lo dimostra l'analisi:

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl$
C	63,42	63,26
H	8,81	8,43
Cl	12,62	12,48

Questo cloridrato dà un cloroaurato che fonde a 198-199^0, come vedremo a suo luogo, e da cui può riottenersi un alcaloide sotto forma di olio incoloro che dà *cristalli estremamente deliquescenti ed un cloridrato che è destrogiro.*

Jodidrato $C_{15}H_{24}N_2O \cdot HJ$. — *Alcaloide cristallizzato.*—Si ottiene dalla soluzione acquosa concentrata dell'alcaloide cristallizzato, neutralizzandola con acido jodidrico ed evaporando a b. m. a cristallizzazione. Si ottengono bei cristalli giallognoli o rossastri che per ripetute cristallizzazioni, possono diventare incolori e trasparenti, di frattura vetrosa. Questo sale è pochissimo solubile a freddo nell'acqua e nell'alcool assoluto, ma a caldo vi si discioglie in quantità e cristallizza a freddo. Ottenuto dall'acqua, polverizzato e seccato, nel vuoto su acido solforico, si colorisce verso 130^0 e poi fonde in gran parte fra 171-172^0, completamente a 179-180^0. È probabilmente impuro per l'jodidrato dello alcaloide liquido.

All'analisi dette questo risultato:

Gr. 0,2316, seccati prima nel vuoto su acido solforico, non per-

dettero peso a 105-110^0, e richiesero cc. 6,1 $AgNO_3$ n/10, corrispondenti a gr. 0,0779 di J, ossia 33,66 % J.

gr. 0,201, seccati nel vuoto su acido solforico, dettero gr. 0,1199 H_2O e gr. 0,351 CO_2 ossia gr. 6,62 % H e gr. 47.62 % C.

Alcaloide liquido. — Preparato nel modo stesso l'jodidrato dello alcaloide liquido, da cui erasi separato il cristallizzato, ottenni cristalli, che polverizzati e seccati nel vuoto su acido solforico, fondevano a 181-182^0 completamente, in un liquido rosso bruno, ed all'analisi dettero questo risultato:

Gr. 0,199, seccati nel vuoto su acido solforico non perdettero peso a 105-110^0, e dettero gr. 0,120 H_2O e gr. 0,347 CO_2, ossia gr. 6,69 H % e gr. 47,50 C %.

" 0,1712, seccati nel vuoto su acido solforico, non perdettero peso a 105-110^0, e richiesero cc. 4,45 $AgNO_3$ N/10 corrisp. a gr. 0,0565 J, ossia 33 %.

Alcaloide deliquescente. — Preparato dall'alcaloide (riottenuto dal cloridrato) che era in cristalli deliquescenti, neutralizzandolo in soluto acquoso con acido jodidrico, si presenta in cristalli duri, vetrosi, che si confondono con quelli dello alcaloide liquido precedente. Polverizzati e seccati nel vuoto su acido solforico, fondono a 184-185^0 completamente in un liquido giallo-chiaro ed all'analisi dettero questo risultato:

Gr. 0,266, seccati a 105-110^0 non perdettero peso e dettero gr. 0,1582 H_2O e gr. 0,468 CO_2, ossia gr. 6,60 % H e gr. 47,98 % C.

" 0,1082, seccati a 105-110^0, richiesero cc. 2,46 $AgNO_3$ N/10 corrispondenti a gr. 0,0363 di J, ossia 33,56 J %.

Confrontando i risultati ottenuti abbiamo:

	Alcaloide cristallizzato	Alcaloide liquido	Alcaloide deliquescente
H_2O	niente	niente	niente
C	47,52	47,53	47,98
H	6,62	7,70	6,60
J	33,66	33,00	33,56

Calcolato por $C_{15}H_{21}N_2O$. HJ

niente

47,87

6,63

33,77

Questi jodidrati danno cristalli ben definiti; su cui potrà farsi in seguito uno studio cristallografico. In generale i cristalli sono coloriti e soltanto per ripetute cristallizzazioni si ottengono incolori.

Cloroplatinato $(C_{15}H_{24}N_2O \cdot HCl)_2PtCl_4$. — *Alcaloide cristallizzato.* — Fu preparato con la soluzione del cloridrato cristallizzato che servì alla determinazione acidimetrica, evaporandola a b. m., riprendendola con alcole assoluto e precipitando con soluto di cloruro di platino nell'alcole. Si raccolse alla pompa una bella polvere gialla che all' aria viene subito di colore rosso-arancio vivace, liquefacendosi, e dopo lavata con alcole assoluto, si scioglie interamente nell' alcool a 60° bollente, da cui si depongono bei cristallini splendenti, rosso arancio, aggruppati concentricamente. I cristalli sono poco solubili a freddo in acqua ed in alcole a 95-96°, molto nell'acqua bollente, da cui ricristallizzano. Insolubili all'ebollizione in alcole assoluto, sono solubili discretamente in alcole a 95°, da cui ricristallizzano bene.

Ricristallizzato dall' acqua ha splendore giallo-arancio dorato e dà una polvere somigliante più al cromato di piombo che al bicromato potassico, e seccata nel vuoto su acido solforico, si colorisce più a 120°, è giallo-arancione verso 150°, poi scurisce e sopra 200° annerisce, semifonde, e sviluppa gas verso 212°, rigonfiandosi moltissimo.

Questo cloroplatinato non ha dunque un punto di fusione determinato scomponendosi gradatamente — il suo modo di comportarsi è molto somigliante a quello del cloroplatinato dell'alcaloide liquido e deliquescente.

Su platino semifonde scomponendosi con odore piridinico e di lupino, sapore amaro, brucia con fiamma luminosa verdastra, e lascia carbone voluminoso.

Seccato a 100° non perde di peso e soltanto a 125-130° perde 0,59 % e l'analisi dà un po' meno di cloro.

Seccato a 115-120^0 dette all'analisi:

Gr. 0,128 dettero gr. 0,0636 H_2O, gr. 0,1684 CO_2 e gr. 0,028 Pt.

„ 0,1089 richiesero cc. 7,1 $AgNO_3$ N/10 corrispondenti a grammi 0,025205 Cl.

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$(C_{15}H_{24}N_2O . HCl)_2PtCl_4$
C	39,68	—	—	39,60
H	5,25	—	—	5,50
Pt	51,88	21,79	21,93	21,78
Cl	23,14	—	—	23,50

Questo cloroplatinato ha dunque la *composizione normale* dei sali doppii di platino con gli alcaloidi monacidi e viene a conferma della formula data per l'alcaloide cristallizzato.

Alcaloide liquido. — Il cloroplatinato ottenuto dall' alcaloide rimasto liquido, da cui erasi separato il cristallizzato, ricristallizzava dall' acqua in mammelloni *grandi* e *piccoli*, mescolati talvolta a cristallini aghiformi arancioni somiglianti a quelli del cloroplatinato precedente. Lavati con alcole a 60^0 freddo, la loro soluzione in acqua bollente s'intorbida per raffreddamento con separazione di polvere gialla amorfa che si resinifica ben presto e prende col tempo la forma mammellonare.

L'analisi dotte questo risultato:

trovato per i mammelloni			calcolato per
piccoli	grandi		$(C_{15}H_{24}N_2O . {HCl \atop HCl}PtCl_4 + 4H_2O)$
10,06	perduta	H_2O $^0/_0$ (a 110-112^0)	9,81
25,79	26,75	Pt „	26,71

Per ripetute cristallizzazioni, dall'alcole a 60^0, bollente, si trasformano sovente in cristalli prismatici isolati oppure in *piccolissimi* mammelloni. Così ottenuti non perdono più acqua a 120-125^0, ma principiano a decomporsi. Seccati a 120^0 hanno dato all'analisi una percentuale di platino che varia da 21,89 a 22,08 $^0/_0$.

Ciò può dimostrare che insieme al cloroplatinato normale cri-

stallizza un cloroplatinato che perde acido cloridrico, acqua e cloruro di platino per le ripetute cristallizzazioni.

Ottenuto dal cloridrato puro, che fonde a 132-133^0, precipita dall'alcole in polvere gialla, che viene rosso-arancio, liquefacendosi, solubile in acqua calda, da cui si formano cristallini che non hanno più l'abito mammellonare, nè l'abito del cloroplatinato dell'alcaloide cristallizzato e mancano di splendore. Il loro comportamento al punto di fusione è somigliantissimo a quello dell'alcaloide cristallizzato, con questa sola differenza che sopra 120^0 scuriscono piuttosto che venire arancioni.

Cloroaurato, $C_{15}H_{24}N_2O . HCl . AuCl_3$. —*Alcaloide cristallizzato.*— Il cloridrato dell'alcaloide cristallizzato greggio dà un precipitato giallo canario vivace per aggiunta di cloruro d'oro. Si raccolgono alla pompa due frazioni che, lavate bene con acqua fredda e seccate su acido solforico, sono polveri giallo-canario, che all'analisi dettero:

1ª frazione.

Gr. 0,1294, seccati, perdettero a 105-106^0, gr. 0,23 $^0/_0$.

„ 0,1291, seccati a 105-106^0, dettero gr. 0,0433 Au.

2ª frazione (precipitata con eccesso cloruro d'oro).

Gr. 0,1560 perdettero a 105-106^0, gr. 0,32 $^0/_0$.

„ 0,1555, seccati a 105-106^0, dettero gr. 0,0524 Au.

	trovato		calcolato per
	I. frazione	II. frazione	$C_{15}H_{24}N_2O . HCl . AuCl_3$
Au $^0/_0$	33,54	33,70	33,48

Il cloroaurato della 1ª frazione fonde a 177-178^0 scomponendosi subito con sviluppo di gas, come fa pure il cloroaurato della 2ª frazione, che fonde a 174-176^0.

Il liquido separato dalla 2ª frazione, con eccesso di cloruro d'oro, lasciava per evaporazione dell'oro metallico insieme a quantità trascurabile di cristalli di cloroaurato.

Con cloridrati più impuri, ottenuti da alcaloide cristallizzato greggio che fonde da 70^0 a 87^0, si hanno riduzioni abbondanti di oro, in guisa che le impurezze si eliminano nelle prime frazioni,

eho precipitano più o meno brune; ma dalle ultime si separa un cloroaurato di un giallo vivace, che lavato con acqua, alcole, etere, contiene ,34,15 Au %, ciò che devesi certamente ad un poco di Au ridotto. Per averlo puro occorre cristallizzarlo più volte dall'alcole a 60° bollente.

Per ottenere puro il cloroaurato è meglio precipitarlo dal cloridrato ottenuto dall' alcaloide puro cristallizzato, avendo cura di non eccedere nel reattivo. Allora si ottiene un bel precipitato giallo vivace, che lavato con acqua fredda, raccolto alla pompa e seccato, è una polvere gialla che fonde a 182-183° completamente, decomponendosi subito con sviluppo di gas. Cristallizzato dall'alcole a 60-62° bollente si separa in bei cristallini giallo-arancioni. splendenti, che seccati, su acido solforico, non perdono peso in stufa ad acqua e dall'analisi dettero:

trovato		calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$. HCl . $AuCl_3$
30,39	C	30,62
4,42	H	4,25
—	N	4,76
23,99	Cl	24,16
33,45	Au	33,40

Il cloroaurato cristallizzato dall'alcole è quasi insolubile in acqua fredda, pochissimo solubile nella bollente, polverizzato, sospeso in acqua, scomposto con corrente di idrogeno solforato a circa 50°, filtrato, evaporato un poco a b. m. fino a cacciare il gas solfidrico, poi neutralizzato a ripreso con potassa, in modo da conservargli leggermente la reazione acida, infine *ridotto quasi neutro* e concentrato molto, ha ridato estraendolo con etere etilico, dopo alcalizzato con potassa, l' alcaloide crist llizzato, che fonde a 98-99°. Quest' ultimo erasi rappreso, su acido solforico, completamente in massa cristallina bianca, solubile in acqua fredda, che si intorbida pel riscaldamento e torna trasparente a freddo.

Alcaloide liquido. — Se la massa alcaloidea *greggia*, liquida si neutralizza con acido cloridrico fino a lieve acidità, poi si precipita col cloruro d'oro, si ottiene una polvere gialla di cloroaurato,

che cristallizzato, dall'alcole a 60° bollente, fornisce diverse frazioni che danno tutte, più o meno, riduzioni di oro, iusieme ad una cristallizzazione, che somiglia a quella ottenuta dal cloroaurato dell'alcaloide cristallizzato greggio. Anche le diverse frazioni hanno una proprietà riducente variabile sul cloruro di oro, hanno pure dei punti di fusione variabili alquanto, ma purificandole, per ripetute cristallizzazioni dall'alcole, si ottengono cristalli di cloroaurato, che non riducono più dell'oro, che accennano a fusione verso 180°, e fondono completamente a 198-199°.

Se invece prima di fare il cloroaurato si purifica il cloridrato greggio per ripetute cristallizzazioni, allora si ottiene un cloroaurato che dà riduzioni di oro poco marcate, sia nelle precipitazioni che nella ricristallizzazione dall'alcole a 60°, e se si precipita in due frazioni, dopo seccate nel vuoto su acido solforico, fondono ambedue a 199-200°, e danno all'analisi il seguenti risultato :

trovato per la			calcolato per
I. frazione	II. frazione		$C_{15}H_{24}N_2O$. HCl . $AuCl_3$
niente	niente	H_2O %	niente
30,50	—	C	30,32
4,62	—	H	4,25
24,26	—	Cl	24,16
33,44	33,59	Au	33,48

Preparato dal cloridrato puro, che fonde 131-132°, il cloroaurato è polvere giallo vivace, che fonde a 199°, colorandosi prima di fondere in giallo arancione.

All'analisi, senza ricristallizzarlo dall'alcole, dette questo risultato :

Gr. 0,8923, seccati a 105-110°, non perdettero peso.
„ 0,2277 dettero, gr. 0,0921 H_2O e gr. 0,2564 CO_2.
„ 0,233 „ $V\frac{25^0}{760,4}$ cc. 9,72 N = $V\frac{0^0}{760}$ cc. 8,88 corrispondenti a gr. 0,01112 di N.
„ 0,2071 richiesero cc. 14,1 $AgNO_3$ N/10, corrispondenti a grammi 0,05005 Cl.

trovato		calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$. HCl . $AuCl_3$
niente	H_2O %	niente
30,70	C	3062
4,49	H	4,25
4,79	N	4,76
24,17	Cl	24,16
33,47	Au	33,48

È quasi insolubile in acqua ed in alcole assoluto a freddo, pochissimo solubile all' ebollizione, e la quantità di oro conferma il peso molecolare della base.

Solfocianato, ($C_{15}H_{24}N_2O$. HCNS + H_2O). — *Alcaloide cristallizzato.*—Si prepara scomponendo una soluzione tito'ata di solfocianato ammonico con la quantità calcolata di alcaloide cristallizzato. Già a freddo si sviluppa ammoniaca, ma si completa la reazione a b· m., evaporando la soluzione a consistenza siropposa e lasciandola all'aria, ove lentamente cristallizza, oppure su acido solforico dove si rapprende in massa cristallina. I cristalli lentamente formatisi sono ben definiti, giallognoli se cristallizzati una sola volta, incolori e trasparenti se ripetutamente cristallizzati. Generalmente piuttosto grandi e di fattura vitrea. Appartengono, secondo le determinazioni angolari fatte dal Prof. E. Scacchi, al sistema monoclino.

Polverizzati e seccati su acido solforico fondono a 123-124°. Sono quasi insolubili in acqua fredda ed in alcole, solubili in acqua calda. Contengono una molecola di acqua di cristallizzazione e 18 % di acido solfocianico (calc. 18,03 %).

Alcaloide liquido. — Si ottiene nel modo indicato per l'alcaloide cristallizzato, oppure per doppia decomposizione dal cloridrato, che fonde a 131-132°, con solfocianato ammonico. In quest'ultimo caso si riprende con alcool bollente, che discioglie solo il solfocianato alcaloidico, che per raffreddamento cristallizza bene. Si ricristallizza dall' acqua. Sull' acido solforico si rapprende in massa cristallina gialla che per cristallizzazioni ripetute fornisce cristalli incolori e trasparenti che in determinate condizioni si ottengono

ben definiti. Polverizzati e seccati nel vuoto su acido solforico fondono a 183-184°, e dettero il seguente risultato analitico:
gr. 0,6934 perdettero, a 105-110°, gr. 0,385 H_2O.
" 0,2879 richiesero cc. 8,8 $AgNO_3$ N/10 corrisp. a gr. 0,0519 HCNS.

trovato		calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O$. HCNS + H_2O
5,54	H_2O %	5,56
18,15	HCNS	18,03

Dopo seccati a 105° dettero:

trovato		calcolato per $C_{15}H_{14}N_2O$. HCNS
19,15	HCNS %	19,21

È quasi insolubile neil' acqua e nell' alcole assoluto a freddo. Neutro alle carte reattive non sviluppa ammoniaca con potassa, ma dà un precipitato lattescente ed un leggero odore. I cristalli puri non ingialliscono all' aria ed alla luce e la loro soluzione molto concentrata è fluorescente in verde giallastro. Dal sale greggio si riottiene l'alcaloide, con calce ed etere puro, che lascia un olio incoloro, non cristallizzabile nel vuoto su acido solforico, se non dopo l'aggiunta di traccia di cristallo. Si rapprende allora in massa cristallina formata da cristalli incolori e trasparenti, che si liquefanno quando si tenta di separarli fra carta. Sono un po' alterabili, ma danno il cloridrato e poi il cloroaurato. Quest'ultimo contiene circa 1 % di Au in più del calcolato a motivo di oro ridottosi nella precipitazione.

Solfato acido, ($C_{15}H_{24}N_2O$. H_2SO_4 + H_2O). —*Alcaloide cristallizzato.* — Neutralizzando una soluzione di alcaloide cristallizzato greggio con acido solforico titolato normale si ha un liquido neutro, denso, che lasciato lungamente su acido solforico, dà cristalli molli, difficili a separarsi alla pompa dalla massa quasi estrattiva. Se invece preparasi il solfato acido aggiungendogli altrettanto acido solforico, si evapora a b. m. e si lascia su acido solforico, allora separasi fra carta una massa semicristallina greggia che fonde a 152° con alterazione. Ripreso con alcole assoluto freddo

si riconosce che non è un sale unico—porzione rimane indisciolto. Rieristallizzato più volte dall'acqua cambia il suo punto di fusione. Probabilmente è un miscuglio dei solfati acidi di due alcaloidi, ma non insisto su questo punto perchè dovrò ritornarvi per stabilire se veramente nei semi di *Lup. albus* esista la Lupinidina [1].

Tanto dall' alcaloide cristallizzato che dal liquido si ottiene un piorato, un ossalato, un tartrato che, eccettuato il primo, sono molto solubili e non si ottengono cristallizzati che lasciando lungamente le loro soluzioni nel vuoto su acido solforico, oppure savrapponendo dell'etere alle loro soluzioni alcooliche. La purificazione, specialmente pei sali dell' alcaloide cristallizzato, riesce difficile lavorando su piccole quantità.

Su questi sali, particolarmente sul tartrato, che ha importanza per lo studio cristallografico ed ottico, ritornerò presto.

Jodometilato, $C_{15}H_{24}N_2O . CH_3J$ — *Alcaloide cristallizzato.* — Si discioglie in una quantità un poco superiore alla calcolata (per 1 mol. di alcaloide e 2 mol. di CH_3J) di joduro di metile, che già a freddo reagisce con separazioni di cristalli. Chiuso il tubo e scaldato per nn'ora a 110-120° si rapprende, per raffreddamento, in massa cristallina dura. Aperto il tubo si notò debole tensione ed odore fugace come di vainiglia.

Eliminato l' eccesso di joduro metilico a b. m. ricristallizzai, la massa giallo-rossastra, dall'alcole bollente, che dette piccoli cristalli appena coloriti, che fondevano a 232-233°. Sono solubilissimi nell'acqua, o si separano dalla soluzione, per aggiunta di idrato potassico al 50 %, in polvere bianca cristallina. Raccolta alla pompa, lavata con alcole assoluto, si ricristallizza facilmente dall' alcole a 92° bollente in cristalli incolori e trasparenti, che seccati, nel vuoto su acido solforico, già a 200° ingialliscono e fondono poi a 237-238°.

L'analisi dette questo risultato:
Gr. 0,215, seccati nel vuoto su acido solforico, non perdettero peso

[1] Mi sembra che non tutti i caratteri descritti da Campani e Grimaldi per l'alcaloide liquido del Lupino, che senz'altro ritengono per Lupinidina, sieno identici a quelli descritti da Baumert (loc. cit.) per la Lupinidina del " Lupinus angustifolius ".

a 105° e richiesero cc. 5,5 $AgNO_3$ N/10, corrispondenti a gr. 0,085 di J, ossia 32,43 % (calc. 32,56 %).

Può ottenersi in cristalli ben definiti che però il signor Prof. Scacchi non ha potuto studiare perchè, dopo qualche tempo, erano divenuti opachi.

Alcaloide liquido. — Venne ottenuto nel modo stesso del precedente, dallo alcaloide rimasto liquido e sbarazzato il più possibile dell' alcaloide cristallizzabile. I cristalli avevano l' abito del precedente jodometilato, non perdevano egualmente peso seccati a 105-107°, fondevano a 232-233° e dopo purificati, per precipitazione con potassa, e ricristallizzati dall'alcole, fondevano a 239°. Con l'ossido di argento umido dettero l'idrato corrispondente, che e uno sciroppo, solubilissimo in acqua e fortemente alcalino, che dette il cloridrato ed il cloroplatinato corrispondenti. Quest'ultimo era in cristalli piccoli e sottili, rosso-arancio, che seccati a 130°, dettero all'analisi:

Gr. 0,0743 dettero gr. 0,0214 Pt, ossia 28,76 % (calc. Pt 28,94 %).

Alcaloide deliquescente. — Preparato nello stesso modo dei precedenti i suoi cristalli avevano l'abito di quelli ottenuti dall'alcaloide liquido, fondevano a 232-233° e purificati nel modo solito, ricristallizzati dall' alcole e seccati nel vuoto su acido solforico, fondevano a 239°. Questi composti, specialmente quello dell'alcaloide cristallizzato, verranno studiati.

Composto bromurato. — $C_{15}H_{24}N_2O . Br_3$ (?). — *Alcaloide cristallizzato.* — L' alcaloide che fondeva ai 99°, seccato nel vuoto su acido solforico, disciolto in etere anidro e trattato con eccesso di soluto etereo di bromo, precipita una massa resinosa aranciona, che non tarda a farsi cristallina. Lavato bene con etere si discioglie interamente nell'alcole a 96° bollente, che depone cristallini rosso-arancio, che si possono lavare con alcole assoluto freddo, ma sono un po' solubili nell' alcool assoluto bollente. Polverizzati e seccati, su acido solforico, fondono a 123-124° e subito dopo si

decompongono con sviluppo abbondante di gas. Per la loro piccola quantità non ho potuto fare che una determinazione di bromo, col metodo di Volard, che dette questo risultato :

trovato		calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O \cdot Br_3$
49,09	Br %	49,18

In soluzione acetica si ottiene un rendimento maggiore , ma dev' essere oggetto di ulteriori ricerche per trovare le condizioni migliori, ed ancora perchè la reazione è piuttosto complessa formandosi insieme al composto precedente dei cristallini bianchi, con punto di fusione differente, che probabilmente sono di un bromoidrato dell'alcaloide o dell'alcaloide modificato. Studierò sistematicamente questa reazione anche per ricavarne qualche dato sulla costituzione dell' alcaloide.

Alcaloide liquido. — Da questo, dopo separata la maggior parte possibile dell'alcaloide cristallizzato, ho ottenuto pure, in soluzione acetica, un composto bromurato. Allo stato greggio era una massa resinosa, che è solubile interamente in alcole bollente, che depone cristalli rosso-arancio. Polverizzati si confondono col cromato di piombo.

Fonde a 134° e subito dopo si decompone con sviluppo di gas. È insolubile in acqua ed in alcool assoluto freddo, un po' solubile in quello bollente e ricristallizza bene dall'alcole a 92°. Con l'acqua si decompone lentamente. Seccato nel vuoto su acido solforico si conserva apparentemente lungo tempo, trascorso il quale dette all'analisi i risultati seguenti, che lo farebbero ritenere non sufficientemente puro, o in parte decomposto :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{24}N_2O \cdot Br_3$
C	38,35	36,88
H	5,48	4,92
Br	48,35	49,18

Dopo questi risultati, venne riscontrato che il prodotto conteneva del bromidrato.

Con potassa ed etere si estrae dal composto bromurato una base che non ha più i caratteri dell'originaria e che dovrà essere studiata. Nell'azione del bromo sull'alcaloide si formano altri prodotti cristallizzati, fra i quali uno in cristalli bianchi.

Conclusione.

I due alcaloidi, estratti col metodo della calce, dai semi di *Lup. albus*, hanno la stessa grandezza molecolare ($C_{15}H_{24}N_2O$), e non differiscono fra loro che per i caratteri fisici e per i punti di fusione dei loro sali — rimane a vedere se fosse differente il loro comportamento chimico.

L'alcaloide liquido che può cristallizzare nel vuoto su acido solforico, iu cristalli *estremamente deliquescenti* all'aria, è molto probabilmente identico a quello che Hagen (1) e poi Siebert (2) estrassero dal *Lup. angustifolius* e quindi può ritenersi *Lupanina pura*, che da un cloridrato, fondente a 131-132°, ed un cloroaurato che fonde a 198-199°. Da questi sali si riottiene l'alcaloide liquido, che può cristallizzare nel vuoto su acido solforico e che ridà un cloridrato che è destrogiro. Però può nascere dubbio sulla possibilità di stereoisomeri non avendo Hagen, nè Siebert accennato all'attività od inattività ottica del loro alcaloide.

L'alcaloide cristallizzato, che fondo a 99°, è base energica, meno acida; uno solo dei suoi atomi di azoto avrà proprietà basiche. I suoi sali sono generalmente più solubili, meno facilmente cristallizzabili, e più fusibili di quelli corrispondenti dell'alcaloide liquido. Così dà un cloridrato che fonde a 105-106°, ed il suo cloroaurato fonde a 182-183°. Da questi sali si riottiene l'alcaloide cristallizzato che trasformato in cloridrato non ha attività ottica.

L'alcaloide prende una sola molecola di joduro di metile per dare l'jodometilato; è base monoterziaria, come lo alcaloide liquido.

Non è improbabile che questi alcaloidi possano avere delle relazioni con la sparteina e con l'ossisparteina: indipendentemente da altre considerazioni, la reazione cromatica col solfuro ammonico è comune colla sparteina, ed io studierò in seguito, sotto

(1) Ann. d. chem. **230**, 367.

(2) Archiv. der. Pharmacie **229**, 531.

questo punto di vista, se formansi prodotti di riduzione dagli alcaloidi del lupino. I mezzi ossidanti, com' era a prevedersi per le supposte analogie con la sparteina, dettero rendimenti così piccoli da abbandonarli per ora, sebbene in determinate condizioni si ottengono prodotti ben cristallizzati, che meriteranno forse un ulteriore esame.

Nelle successive ricerche avrò principalmente di mira la funzione dell'ossigeno nella molecola, chè sembra, da alcuni fatti già raccolti, possa condurre a risultati importanti.

L' azione della potassa fusa sugli alcaloidi conduce a prodotti che illumineranno la loro costituzione.

L'inattività ottica dell'alcaloide cristallizzato e del suo cloridrato, in confronto all'attività del cloridrato dell'alcaloide liquido e dell'alcaloide deliquescente, viene in appoggio *dell'identità dell'alcaloide deliquescente e liquido*, stabilisce nel tempo stesso una differenza importante fra questi ultimi e l'alcaloide cristallizzato, e può dar luogo a previsioni diverse. Spero poter dimostrare in seguito che questa isomeria non è dovuta al modo di legame degli atomi, ma alla loro posizione relativa nello spazio. In questo caso si dovrebbe ritrovare accanto all' alcaloide destrogiro la sua modificazione levogira, ma è noto dai bei lavori di Ladenburg, e suoi allievi, quanto non sempre sia facile questa dimostrazione. Prima di sollevare ogni altra questione necessita completare lo studio sul compartimento chimico per ricercarne differenze chimiche, e sulle proprietà ottiche e cristallografiche degli alcaloidi, e sarà conveniente ricercare ancora un metodo più blando di estrazione per assicurarsi di non portare modificazioni isomeriche negli alcaloidi preesistenti nei semi di lupino. Certamente le ricerche di questa natura assumeranno importanza per gli alcaloidi della formula $C_{15}H_{24}N_2O$, e loro derivati, e ci faranno probabilmente conoscere nuovi fatti in appoggio delle ingegnose e feconde ipotesi di Pasteur e di Paternò del resto già armonizzate con numerosi risultati sperimentali dai classici lavori di vant' Hoff e Le Bel.

Anche talune ricerche fisiologiche sulle rane che gentilmente il Prof. Gauthier ha fatte di confronto fra i due cloridrati degli alcaloidi mostrarono che essi hanno la stessa azione fisiologica che può variare solamente di intensità. Così una rana di peso medio è morta iniettandola con gr. 0,005 di cloridrato che fonde a 105-106°,

mentre non è morta con egual quantità dell' altro cloridrato che fonde a 131-132°. A dose minore, gr. 0,003, la fenomenologia che può interessare, in questa preliminare esperienza, fu la seguente:

" Il cuore si rallenta ed il numero dei battiti diminuisce della metà, per poi riprendere di nuovo la forza iniziale, quando si inietta il cloridrato dello alcaloide cristallizzato, e non subisce nessuna modificazione apprezzabile ad occhio, quando s' inietta la stessa dose del cloridrato dell'alcaloide liquido. La mobilità è quasi del tutto abolita nella rana in cui s'inietta il cloridrato dell'alcaloide cristallizzato.

È poco modificato nella rana in cui s' inietta l' altro cloridrato ed il disturbo però, a differenza dell'altra, è di breve durata, giacchè la rana può eseguire di nuovo dei salti come allo stato naturale. "

Anche queste esperienze saranno continuate perchè importanti per stabilire le relazioni fra l' azione fisiologica e la costituzione degli alcaloidi.

Mi limito a queste conclusioni, senza pubblicare molte altre ricerche già fatte, che devono completarsi, perchè in quest' argomento degli alcaloidi la letteratura ammaestra ad essere molto riservati non volendo complicare le cose già di per sè intricate.

Mi basta intanto di avere, con questa pubblicazione, dilucidato l'agomento e stabilito dei fatti essenziali per l'ulteriore lavoro.

Napoli. Istituto di Chimica-Farmaceutica e Tossicologica dell' Università. Ottobre 1892.

Sopra alcuni composti degli acidi malico e fumarico colle ammine aromatiche;

di E. GIUSTINIANI.

(*Giunta il 7 gennajo 1893*).

In una nota precedente ([1]) ho dimostrato che por azione del calore sopra i malati acidi di alcune ammine si arriva a prodotti

([1]) Rendic. Accad. Lincei, Vol. VII, pag. 463.—Gazz. chim., XXII, p. 169,

che cogli acidi minerali non si trasformano nei corrispondenti acidi aspartici sostituiti inattivi e ciò analogamente ad un tentativo anteriore fatto dal Prof. A. Piutti [1].

In tale occasione ho descritto sommariamente alcuni composti fumarici e malici che si ottengono per azione del calore sui malati acidi di metilammina e di benzilammina. Dal malato acido di metilammina si ricava in tal modo la *metilfumarimmide* fusibile a 90-92°, che per azione della potassa dà l' *acido metilfumarammico* fusibile a 149°. Dal malato acido di benzilammina, oltre i corrispondenti composti fumarici, si ottengono due *benzilmalimmidi* (α e β) isomeriche, aventi la stessa composizione centesimale e la stessa grandezza molecolare.

Mi sono di preferenza interessato a studiare le proprietà di questi due composti onde raccogliere fatti sulla natura della loro isomeria.

Queste due sostanze differiscono fra loro, non solamente per alcune proprietà fisiche (forma cristallina, punto di fusione, potere rotatorio ecc.), ma anche perchè danno luogo a composti acetilici e benzolici differenti, mentre per azione della potassa si trasformano in uno stesso acido benzilmalammico fusibile a 130-132°.

Inoltre mentre l'α-benzilmalimmide rimane inalterata per riscaldamento a 200-210°, nelle stesse condizioni il derivato β si sdoppia parzialmente in acqua e benzilfumarimmide. Il potere rotatorio che è per entrambi gli isomeri levogiro, è molto più elevato per la β-benzilmalimmido e le determinazioni fatte sopra le due sostanze ripetutamente purificate per cristallizzazione, mostrano il fatto singolare che il potere rotatorio della β-benzilmalimmide è sensibilmente doppio di quello dell'altro isomero.

In questo lavoro completerò la descrizione della benzilfumarimmide e delle benzilmalimmidi già accennata nella mia nota precedente, corredandola delle determinazioni polarimetriche e dei dati cristallografici, gentilmente fornitimi dall'egregio Dott. G. Bartalini di Firenze cui mi è grato porgere i più vivi ringraziamenti.

Volendo inoltre estendere queste ricerche ad altre ammine aromatiche, onde stabilire se si comportano con acido malico in modo analogo alla benzilammina, studiai i prodotti dell'azione del calore sui malati acidi di anilina e di p- ed o-toluidina.

(1) Gazz. chim. XVIII, p. 483.

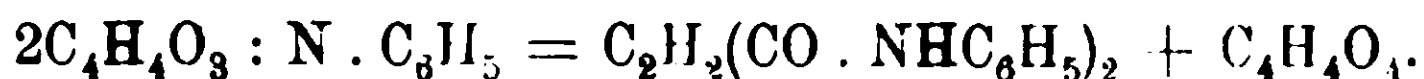
Quantunque dalla decomposizione di questi sali non si ottengano derivati immidici isomerici, pure come contributo alla storia dei composti degli acidi malico e fumarico colle ammine aromatiche, descriverò i prodotti che se ne ricavano.

Riassumo anzitutto brevemente i risultati ottenuti.

I malati di anilina e di p-toluidina scaldati fra 150 e 160° danno con eliminazione di acqua i rispettivi derivati immidici, cioè la malauile, già descritta da Arppe [1], e la p-tolilmalimmide senza però che se ne formino due modificazioni isomeriche: questi due composti danno poi per azione degli alcali i rispettivi acidi malammici.

Se ne ottengono inoltre la malanilide e la p-tolilmalammide.

A temperatura più elevata (200-220°) la malanilide dà per ulteriore eliminazione di acqua la fumaranilide fusibile a 87°,5 [2], composto che si ottiene pure insieme ad acido fumarico e senza eliminazione di acqua sovrascaldando la malanile.

$$2C_4H_4O_3 : N . C_6H_5 = C_2H_2(CO . NHC_6H_5)_2 + C_4H_4O_4.$$

In modo analogo tanto dalla p-tolilmalammide che dalla p-tolilmalimmide si arriva ad un unico prodotto fumarico, la p-tolilfumarammide.

Si formano contemporaneamente prodotti di condensazione amorfi.

I rispettivi immidocomposti sono instabili ed infatti non si riesce ad isolarli, neppure dall'azione diretta dell'acido fumarico sulle ammine.

Il malato acido di o-toluidina si presta meno del suo isomero a dare prodotti di scomposizione ben definiti.

A 140° si forma di preferenza l'o-tolilmalammide, insieme ad un prodotto oleoso incristallizzabile, molto colorato, che non si riesce a purificare: le acque madri contengono acido malico libero. — A 220° distilla un olio giallo che non cristallizza da alcun solvente e che dall'analisi di un bromoderivato può ritenersi per o-tolilfumarammide. Per l'o-toluidina quindi non si hanno immidocomposti, nè coll'acido malico, nè col fumarico.

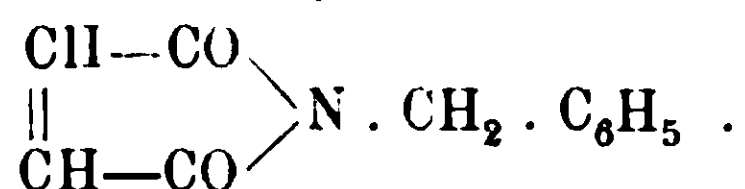
(1) Ann. 96, p. 106.

(2) Michael. Wing. Amer. Journ. 7, 280.

Risultati affatto opposti si hanno scaldando benzilammina e acido malico nella proporzione di una molecola di acido per due molecole di base Si ottengono anche in tal caso le due benzilmalimmidi già menzionate e la benzilfumarimmide, mentre distilla la metà della benzilammina impiegata: non si ha quindi formazione di ammidocomposti.

Noterò infine che dai malati acidi delle ammiue grasse anche mantenendo la temperatura verso 160°, non si possono ricavare i rispettivi composti malimmidici e malammidici. Si hanno solamente i fumarati delle rispettive basi che poi a temperatura superiore danno le fumarimmidi sostituite.

I. *Benzilfumarimmide.*

$$\begin{matrix} CH-CO \\ \| \\ CH-CO \end{matrix} \Big\rangle N \, . \, CH_2 \, . \, C_6H_5 \; .$$

Il malato acido di benzilammina si prepara facilmente da una soluzione concentrata di acido malico dividendola in due parti eguali, di cui una si satura con benzilammina acquosa, si addiziona coll' altra e si lascia cristallizzare. È in grossi e lunghi prismi aggruppati, splendenti, fusibili verso 150°.

Il sale ben secco si riscalda in una piccola storta a bagno di olio a temperatura compresa fra 200 e 210°, operando in corrente di acido carbonico secco allo scopo di trascinare più facilmente i prodotti della distillazione.

Verso 160° comincia l' eliminazione di acqua, insieme a cui distilla una sostanza oleosa che si rapprende poi in massa cristallina colorata in roseo. Dopo quattro o cinque ore la decomposizione è completa.

Il prodotto cristallino distillato si separa dall' acqua e dà una sostanza colorata oleosa che l'accompagna.

Ricristallizzandolo parecchie volte dall' alcool bollente si giunge a separare una bella sostanza in cristalli bianchi, splendenti, aggruppati che fondono a 67°,5.

Dai dati analitici e dagli altri caratteri, che ho già indicati nella mia nota precedente, risulta che tale sostanza è benzilfumarimmide

$$(C_{11}H_9NO_2) \, .$$

L'egregio Dott. Bartalini mi comunica i seguenti dati sulla forma cristallina di tale sostanza:

" Cristalli in media delle dimensioni di mm. $^1/_3 \times ^1/_2 \times 1$, bianchi e appannati alla superficie, di forma parallelepipeda o laminare parallelamente a una determinata faccia (100). Ho potuto però trovare due cristallini meno appannati e assai trasparenti: da questi ho determinato soltanto che il sistema è triclino con:

$$\alpha = 85^0,54', \quad \beta = 70^0,14', \quad \gamma = 80^0,44'.$$

Per cui non è stato possibile determinare il rapporto assiale $a : b : c$.

Le forme semplici osservate sono:

(100) , (010) , (001)

Gli angoli (medie):

100 : 010 = 78°,38′
100 : 001 = 69 ,11
010 : 001 = 82 ,13

Esiste pure una faccia piccolissima di prisma fra 100 e 010 e si può solo approssimativamente a microscopio misurarne l'angolo con 100 che è di 40° circa. Sulla faccia 100 ho potuto misurarne l'angolo d'estinzione collo spigolo [001] ed è di 30° ".

Concentrando il liquido alcoolico da cui fu separata la benzilfumarimmide pura, se ne ottengono altre porzioni, aventi però un punto di fusione sempre più elevato.

Per mezzo di cristallizzazioni frazionate, specialmente dall'alcool acquoso, si arriva a separare una piccola quantità di benzilfumarimmide pura da un' altra sostanza in cristalli più grossi fusibili a 105° che si mostrò identica colla β-benzilmalimmide.

La rendita del composto fumarico è piccola ed anche variando le condizioni di temperatura, la quantità di prodotto purificato è sempre inferiore al 2 % dell'acido malico impiegato. In ogni modo è sempre conveniente che la decomposizione del malato del benzilammina si faccia a piccole porzioni (5 a 10 gr), poichè altrimenti

la rendita è minore, mentre si formano in maggior copia prodotti di condensazione amorfi.

La benzilfumarimmide ridotta con polvere di zinco svolge una sostanza che dà la reazione pirollica con uno stecco di abete bagnato nell' acido cloridrico concentrato. Non potei per deficienza di materiale, studiare questo prodotto di riduzione.

II. *Benzilmalimmidi.*

I malati acidi delle ammine grasse danno per distillazione le fumarimmidi sostituite e, como residuo, composti condensati amorfi che rappresentano la maggior parte del prodotto.

Invece il residuo che si ha distillando il malato di benzilammina è una massa bruna, molle, fluorescente, che dopo qualche tempo comincia a cristallizzare. È parzialmente solubile in acqua calda da cui per raffreddamento si depone una sostanza in cristalli bianchissimi che, dopo ripetute cristallizzazioni, fondono a 114°.

Dalle acque madri di questa e dalle successive estrazioni si ricava un'altra sostanza, di aspetto differente che si purifica sciogliendola in alcool diluito da cui si separa in prismi rombici, talora voluminosi, fusibili a 105°. Tale sostanza, come ho già accennato, distilla in parte insieme alla benzilfumarimmide.

Dai dati analitici e dalle determinazioni crioscopiche, inseriti nella mia nota precedente, nonchè dagli altri caratteri chimici, si deduce che queste sostanze, aventi la formola $C_{11}H_{11}NO_3$, sono due benzilmalimmidi isomere.

I cristalli della β-benzilmalimmide presentano un aspetto un po' differente se ottenuti dall'alcool diluito o dall'acqua. I primi sono incolori e trasparenti, mentre i secondi sono leggermente rosei, più voluminosi e striati.

Trascrivo comparativamente le notizie cristallografiche fornitemi dal Dott. Bartalini sopra queste due sostanze.

α-Benzilmalimmide.

" I cristalli hanno forma di laminette rettangolari sottilissime (in media di circa $^1/_{10} \times {}^1/_{10} \times {}^1/_{50}$ di mm.) e veduti al micro-

scopio a luce convergente da tutti emerge un asse ottico molto inclinato sulla normale alla lamina.

Sono incolori, trasparenti, con lucentezza vitrea. Con moltissima fatica ho potuto trovare una laminetta un poco più grande (dimens. $^1/_3 \times {}^1/_4 \times {}^1/_{10}$ di mm. circa), ma rotta da ambo le parti nel senso della maggiore lunghezza.

Però, siccome l' estinzione è quasi esattamente retta su questa lamina e da essa emerge un asse ottico inclinato sulla normale, ma con linea assiale perpendicolare allo spigolo esistente e figura assiale simmetrica rispetto a questa medesima retta, così si può ritenere che il sistema sia *monoclino* e che la zona di faccie esistenti sia l'ortozona.

Le misure cristallografiche confermano ciò, o almeno non ammetterebbero un sistema più simmetrico. In questa supposizione sarebbe :

$$\beta = 60^0,17'$$

e

$$a : b : c = 1 : ? : 1,23$$

Le forme osservate sarebbero : (100) , (001) , $(\bar{1}01)$, $(\bar{m}0p)$. Quest' ultima forma è fra 001 e $\bar{1}01$, ma è pochissimo sviluppata e le sue facce non danno immagine „. Da questi dati non si può dedurre se la sostanza sia o no emimorfa.

β-Benzilmalimmide.

Sistema cristallino : *trimetrico* (rombico)

$$a : b : c = 0,5865 : 1 : 0,2253$$

Forme osservate :

(110) , (011) , (120) , (010).

Angoli	Trovati (medie)	Calcolati
100 : 1$\bar{1}$0	60°,22',00''	60°,47'00''
110 : 011*	83 ,37 ,00	—
110 : 0$\bar{1}$1	96 ,18 ,00	96 ,23 ,00
110 : $\bar{1}$10*	119 ,13 ,00	—
110 : 120	18 ,37 ,00	19 ,09 ,40
120 : 011	80 ,14 ,00	80 ,22 ,20
120 : 0$\bar{1}$1	99 ,46 ,00	99 ,37 ,40
120 : $\bar{1}$20	81 ,59 ,00	80 ,53 ,40
011 : 0$\bar{1}$1	25 ,49 ,00	25 ,23 ,20
010 : 011	76 ,19 ,00	77 ,18 ,10

I cristalli si presentano con due aspetti leggermente differenti a seconda che sono ottenuti o dalle soluzioni idroalcooliche o dall'acqua.

I primi sono incolori, trasparenti, con lucentezza vitrea, di forma prismatica allungata secondo lo spigolo [001], con le faccio del prisma (110) grandi, piane e lucenti, quelli del prisma (120) piccole e striate parallelamente allo spigolo [001]: quelle del doma (011), o formano una sola superficie convessa (o concava), oppure due faccio distinte e riconoscibili per 011 e 0$\bar{1}$1, ma molto incurvate e appannate, tanto che danno una immagine della fessura di Websky molto allargata e diffusa.

I secondi sono rosei, trasparenti, con lucentezza vitrea, di forma prismatica allungata secondo lo spigolo [001], coi due primi (110) e (120) quasi sempre fortemente striati (indizio di cristalli multipli) e colle faccie del doma terminale molto lucenti e spesso anche abbastanza piane. Dalle misure cristallografiche non si può stabilire l'emiedricità della sostanza.

Sono spesso terminati dalle due parti.

La determinazione del sistema nelle due varietà, oltrechè dalle misure goniometriche più o meno concordanti, è confermata anche

dall'estinzione perfettamente retta sulle due faccie (110) e $1\bar{1}0$ del prisma e dall' ottenere il medesimo indice di rifrazione con qualunque incidenza dal prisma ottico 110 : 110 per la vibrazione parallela allo spigolo. Dal prisma ottico 110 : 110 si possono avere i due indici di rifrazione $\alpha = \frac{1}{a}$ e $\beta = \frac{1}{b}$ per la deviazione minima, e con altra deviazione per cui la vibrazione di un raggio interno faccia un angolo ψ colla direzione di vibrazione b, si può avere un terzo indice $n = \frac{1}{p}$ il quale dà γ per mezzo della relazione [1]:

$$c^2 \operatorname{sen}^2 \psi + b^2 \cos^2 \psi = p^2$$

Infatti in un cristallo incoloro che aveva l'angolo

$$110 : \bar{1}10 = 118^0,43'30''$$

(angoli delle normali) sono state misurate le deviazioni minime (medie di 2 letture invertendo la faccia d'incidenza).

Per la luce del sodio.

$\delta = 49^0,11',20''$ (vibr. norm. allo spig.)

$\delta' = 39^0,58',40''$ (vibr. parall. allo spig.)

Per la luce del Tl.

$\delta = 49^0,48',30''$ (vibr. norm. allo spig.)

$\delta' = 40^0,26'$ (vibr. parall. allo spig.)

Per cui si ottiene:

$$\alpha_{na} = 1,5163, \quad \beta_{na} = 1,6121, \quad \alpha_{tl} = 1,5219, \quad \beta_{tl} = 1,6181.$$

Ho misurato poi pel Na una deviazione $D = 58^0,00',00$ (media) a cui corrisponde un' incidenza $i = 78^0,38'$ per cui si ottiene $n=1,6124$ e $\psi=6^0,48'47''$: poi un'altra deviazione $D_{na} = 62^0,57',00''$ (media) con incidenza $i=84^0,54',30''$ che dà $n=1,6129$, $\psi=7^0,30',21''$. Da questi dati si deduce nel 1° caso $\gamma_{na} = 1,6338$ e nel 2° caso $\gamma_{na} = 1,6588$.

Questi resultati non sono certamente molto concordanti, ma

[1] Liebisch, N. Jahrb. f. Min. Geol. nnd Pal. Anno 1886, I, pag. 14.

nonostante se ne deduce che il piano degli assi ottici è parallelo a 010, che la mediana principale è parallela allo spigolo [001] (asse delle Z) e che l'angolo degli assi ottici 2V, per la luce del Na è fra 62°,07′, e 66°,16′,40″ e che la birifrazione è negativa.

È notevole la grande birifrangenza di questa sostanza $\gamma-\alpha=0,14$ che eguaglia quasi quella dell'aragonite.

Non si sono potuti osservare veri piani di sfaldatura. Durezza circa 1. Sono cristalli estremamente fragili : perciò e per la loro piccolezza non si sono potute fare nè lamine, nè prismi per determinare direttamente le proprietà ottiche.

In soluzione acquosa anche diluita deviano entrambe a sinistra il piano della luce polarizzata. Il potere rotatorio varia colla concentrazione delle soluzioni : è molto più elevato per il β-derivato e quando le due sostanze furono ripetutamente cristallizzate in modo che la separazione sia completa, la varietà β mostra una deviazione approssimativamente doppia dell'altra.

Ecco il risultato di alcune determinazioni fatte col grande polarimetro Laurent.

		Concentrazione %	Pot. rotat. $(\alpha)_d$
α-Benzilmalimme	I.	2,272	— 23,28
	II.	0,2252	— 19,24
	III.	0,0904	— 14,58
id. ricristallizzata	IV.	2,280	— 24,32
	V.	0,224	— 21,42
β-Benzilmalimmide	I.	2,2546	— 48,56
	II.	0,2256	— 44,32
	III.	0,0864	— 36,65
id. ricristallizzata	IV.	2,2550	— 48,15
	V.	0,2260	— 43,02

Dimostrai che la differenza fra queste due sostanze si mantiene anche nei derivati acetilici e benzoilici che se ne ottengono e che hanno punti di fusione differenti.

Per azione della potassa invece si arriva in ambo i casi ad uno stesso acido benzilmalammico ($C_{11}H_{13}NO_4$) fusib. a 130-132°. Que-

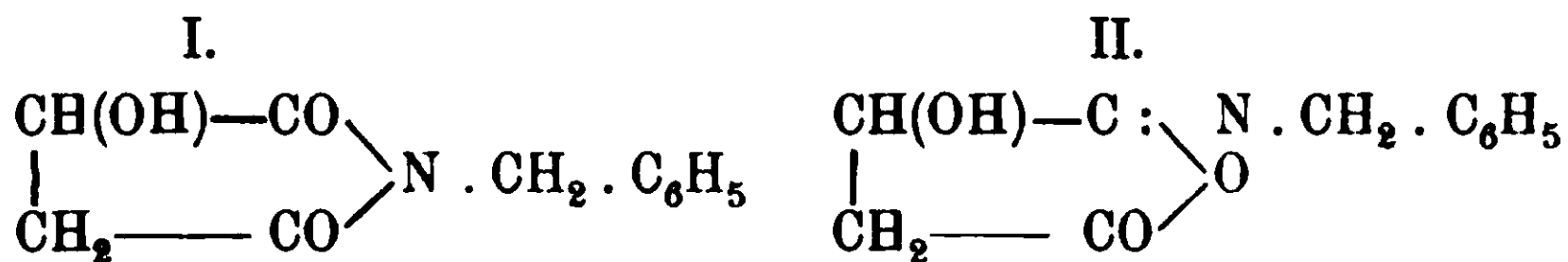
st'acido in soluzione acquosa ha potere levogiro debolissimo, tanto da non permettere una determinazione esatta: in ogni modo non potei constatare differenza sensibile di deviazione fra diverse porzioni di acido ottenute dalle due varietà di benzilmalimmide.

Una isomeria di struttura per queste due sostanze potrebbe rappresentarsi o colla sostituzione simmetrica e asimmetrica della benzilammina nelle due varietà, secondo le formole;

I.

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CO \\ | \\ CH_2 - CO \end{array} \!\!\! > N . CH_2 . C_6H_5$$

II.

$$\begin{array}{l} CH(OH)-C : N . CH_2 . C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad > O \\ CH_2 - CO \end{array}$$

o con una diversa posizione dell'ossidrile nella molecola dell'acido

In ambo i casi era supponibile che altre ammine aromatiche si sarebbero comportate con acido malico in modo analogo: sperimentalmente però non ho potuto finora verificare tale ipotesi.

Sarebbe stato inoltre necessario confrontare queste due sostanze coi prodotti che nelle stesse condizioni si ottengono coll' acido malico destrogiro e coll' inattivo, ciò che non mi è stato finora possibile per difetto di materiale.

Mi riserbo quindi di ritornare sopra questo interessante argomento, quando avrò in proposito altri fatti sperimentali su cui poter discutere più ampiamente.

Azione del calore sul malato acido di anilina.

Il malato acido di anilina ottenuto come quello di benzilammina è in piccoli cristalli bianchi fusibili verso 135°. — Scaldato in un palloncino a bagno di acido solforico al disopra del suo punto di fusione (150-160°) svolge acqua. — Il prodotto è una massa bruna semisolida solubilissima in alcool.

Si estrae ripetutamente con acqua bollente in cui è parzialmente solubile.

Dalla soluzione acquosa si depone col raffreddamento una sostanza cristallina bianca che si purifica ridisciogliendola a caldo nell'alcool diluito da cui col raffreddamento si separa in laminette madreperlacee fusibili verso 170°.

L'analisi e le altre proprietà di tale sostanza ne dimostrano la

identità con la malanile di Arppe [1]. In tal caso però le acque madri di questo composto non contengono che una certa quantità di acido malico, mentre non si ha formazione di un altro isomero come per la benzilmalimmide. La malanile è levogira : il potere rotatorio venne determinato sopra porzioni separatamente ricristallizzate più volte e non si ebbero differenze sensibili di deviazione.

	Concentrazione %	$(\alpha)_d =$
1ª Porzine	0,2244	— 34,13
2ª "	0,2258	— 33,95

La malanile si scioglie facilmente nella potassa dando il sale potassico dell'acido rispettivo che però non può separarsi saturando il liquido con un acido minerale, poichè si trasforma nuovamente in malanile. — Si arriva allo scopo scomponendo il sale baritico colla quantità esatta di acido solforico. — Si ha così l'acido malanilico in granuli cristallini fusibili a 145°.—Scaldando la malanile verso 200° perde acqua dando un miscuglio di acido fumarico e di una sostanza in fini aghi giallastri fusibili a 87°,5 che fu riconosciuta identica colla fumaranilide di Michael [2].

Dal residuo insolubile in acqua si ricava una piccola quantità di malanilide [3] fusibile a 175° insieme ad un'altra sostanza fusibile verso 190°, insolubile in acqua ed in etere, la quale però non presenta le proprietà delle immidi. — Se il malato di anilina si scalda sopra 200° si formano in gran parte prodotti di condensazione amorfi, mentre distilla una piccola quantità di fumaranilide. — La stessa sostanza si ricava riscaldando a 200-210° la malanilide.

Azione del calore sui malati acidi di para- ed orto-toluidina.

Impiegai a tale scopo della p-toluidina purissima ricristallizzata, fusibile a 45° e dell'o-toluidina bollente a 197°.

(1) Loco citato.
(2) Loco citato.
(3) Loco citato.

I due sali furono preparati mescolando in proporzioni equimolecolari l' acido malico colle basi e scaldando la mescolanza verso 50°.

Il malato di p-toluidina venne scaldato in bagno di acido solforico verso 150° finchè dalla massa fusa non si svolgeva più acqua. — Il prodotto solido, cristallino di color giallo-bruno si scioglie in gran parte nell'acqua bollente: col raffreddamento della soluzione acquosa si separa il composto immidico che, ricristallizzato due volte dall'alcool a 60° fonde a 184°.—La stessa sostanza si ricava dalle acque madri insieme ad una certa quantità d'acido malico libero.

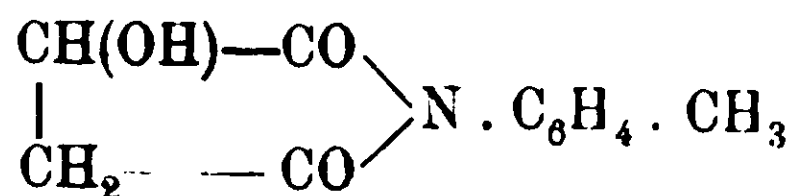
La parte insolubile in acqua è più colorata: si scioglie bene in alcool a 90°. — Scolorando più volte la soluzione alcoolica con carbone animale a caldo e diluendo poi il liquido filtrato con egual volume di acqua, si separa col raffreddamento la p-tolilmalammide pura fusibile a 195°.

Il malato di o-toluidina si scompone con maggiore facilità: si deve anzi aver cura di non elevare troppo la temperatura, altrimenti (al disopra di 140°) si riesce soltanto a sostanze resinose che non si possono ulteriormente purificare.

In questo caso il prodotto è semiliquido, bruno e non cristallizza nemmeno dopo molto tempo: è parzialmente solubile in acqua bollente, da cui col raffreddamento si separa l'o-tolilmalammide in cristalli lamellari in principio fortemente colorati da una sostanza violetta che però colle successive cristallizzazioni rimane nelle acque madri insieme a dell'acido malico libero.

Si forma anche un prodotto oleoso bruno che rimane insolubile in acqua e che non si riesce a purificare.

p-Tolilmalimmide.

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CO \\ | \\ CH_2 —— CO \end{array} \Big\rangle N . C_6H_4 . CH_3$$

Quando è pura si presenta in minuti cristalli aggruppati di un bianco leggermente giallastro fusibili a 184°. — È anidra.—I dati analitici concordano colla formola $C_{11}H_{11}NO_3$.

I. gr. 0,2389 di sostanza dettero gr. 0,5647 di CO_2 e gr. 0,120 di H_2O.

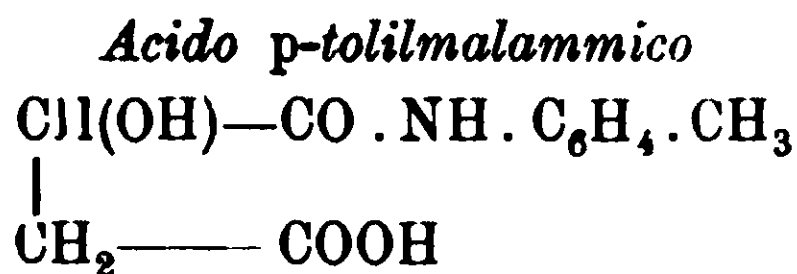
II. gr. 0,2028 di sostanza dettero cc. 12,2 di N a 24° e 760^{mm},2 di pressione, corrispondenti a cc. 11,21 a 0° e 760 mm. = a gr. 0,0014082 di N.

Ed in 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{11}H_{11}NO_3$
C =	64,46	—	64,39
H =	5,58	—	5,36
N =	—	6,94	6,82

È poco solubile nell'acqua fredda, abbastanza nell'acqua bollente, solubilissima in alcool, etere e cloroformio, assai meno nel benzolo. Trattata con potassa o soda al 30 % si scioglie bene anche a freddo senza alcuna colorazione. Saturando esattamente la soluzione con acido cloridrico il liquido rimane limpido : estraendolo più volte con etere, si ricava una sostanza che cristallizza, evaporando la soluzione eterea, in lamine sottili con splendore madreperlaceo. — Tale sostanza fu riconosciuta per :

Acido p-*tolilmalammico*

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CO.NH.C_6H_4.CH_3 \\ | \\ CH_2 \text{———} COOH \end{array}$$

Fonde verso 174° con lieve decomposizione. — Si scioglie bene in acqua, alcool ed etere : dà sali solubilissimi.

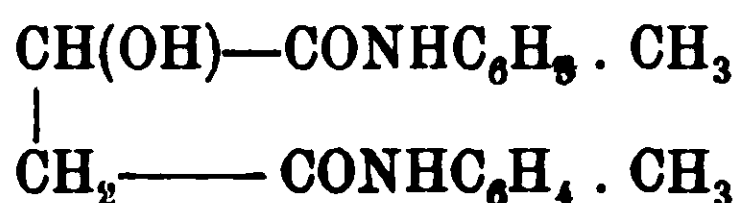
Ne fu analizzato il sale di argento che si ottiene trattandone la soluzione potassica neutra colla quantità calcolata di nitrato di argento. Si presenta in granuli cristallini minuti, bianchissimi che conviene però seccare rapidamente e proteggere dall' azione della luce perchè alterabili.

Gr. 0,232 di sostanza dettero gr. 0,339 di CO_2.
" " " " " 0,0751 di H_2O.
" " " " " 0,0763 di Ag.

Ed in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{12}NO_4Ag$
C =	39,85	40,00
H =	3,59	3,63
Ag =	32,88	32,72

p-*Tolilmalammide*

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CONHC_6H_4 . CH_3 \\ | \\ CH_2——CONHC_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Fini aghi bianchi o leggermente gialli, quando non è ben pura— fonde a 195⁰.—È pochissimo solubile in acqua ed in etere, mentre si scioglie bene in alcool caldo anche diluito. Gli idrati alcalini in soluzione diluita non l'attaccano neppure a caldo: in soluzione concentrata la decompongono, ponendo in libertà della p-toluidina.

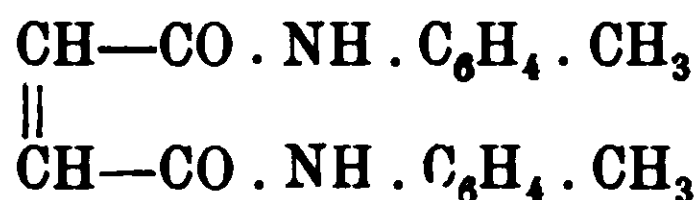
I risultati analitici ne confermano la composizione.

Gr. 0,2022 di sostanza dettero gr. 0,1196 di H_2O e gr. 0,5146 di CO_2.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{20}N_2O_3$
C =	69,40	69,23
H =	6,57	6,41

p-*Tolilfumarammide*

$$\begin{array}{l} CH—CO . NH . C_6H_4 . CH_3 \\ \| \\ CH—CO . NH . C_6H_4 . CH_3 \end{array}$$

Questa sostanza si forma in piccola quantità scaldando sopra 200⁰ il malato di p-toluidina. In tal caso distilla insieme all' acqua e ad un poco di p-toluidina una sostanza oleosa gialla che solidifica dopo qualche tempo. Cristallizza dall' etere in piccoli mammelloni giallastri fusibili verso 142⁰. — Cogli alcali caustici a caldo si scompone con formazione di p-toluidina e di un fumarato alcalino. In soluzione eterea addiziona bromo anche a freddo. — Il bromocomposto si prepara però più facilmente sciogliendo la sostanza in poco acido acetico anidro, scaldando la soluzione ed aggiungendo la quantità calcolata di bromo. — Diluendo leggermente il liquido si separa col raffreddamento il dibromocomposto in cristallini granulari, fusibili con decomposizione a 168⁰. — Una determinazione di bromo, fatta col metodo Piria-Schiff dette i seguenti risultati:

Sostanza gr. 0,2723.

Soluzione di $AgNO_3$ N/10 impiegata cc. 11,97 = 0,09576 di Br.

E sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{18}H_{18}N_2O_2Br_2$
Br =	35,16	35,24

o-*Tolilmalammide*

Quando si separa dalla soluzione acquosa è in laminette bianche poco lucenti con $^1/_2$ molecola di acqua, fusibili a 177°. Cristallizzata dall' alcool a 90° è anidra in lamine più larghe leggermente violacee, perde a 179°.

Ecco i risultati analitici della sostanza idrata e anidra.

I. gr. 0,2287 di sostanza (idrata) dettero gr. 0,5657 di CO_2 e gr. 0,1357 di H_2O.

II. gr. 0,2201 di sostanza (anidra) dettero gr. 0,5569 di CO_2 e gr. 0,1292 di H_2O.

III. gr. 0,2342 di sostanza (anidra) dettero cc. 18 di N a 24° e 760 mm. corrispondenti a cc. 16,54 a 0° e 760 mm. = grammi 0,00207775 di N.

E sopra 100 parti :

	trovato			caloolato	
	I.	II.	III.	$C_{18}H_{20}N_2O_3 + {}^1/_2 H_2O$	$C_{18}H_{20}N_2O_3$
C =	67,45	69,00	—	67,60	69,23
H =	6,59	6,51	—	6,85	6,41
N =	—	—	8,87	—	8,97

Quando è anidra è poco solubile in acqua, solubilissima in alcool ed in etere — le soluzioni alcaline diluite non l' attaccano nè a freddo, nè a caldo : gli alcali caustici in soluzione concentrata e calda la decompongono ponendo in libertà dell'o-toluidina.

o-*Tolilfumarammide.*

Scaldando il malato di o-toluidina al disopra di 150° si scompone rapidamente svolgendo insieme ad acqua molta o-toluidina. — Fra 200-220° distilla una sostanza oleosa, gialla insolubile in acqua, solubile in etere ed in alcool, da cui però non si riesce ad

avere cristallizzata. Evaporandone la soluzione eterea rimane una massa gommosa, giallastra che anche dopo parecchio tempo non accenna a cristallizzare. — Sciolta in acido acetico glaciale addiziona facilmente bromo, specialmente a caldo. Il bromocomposto si separa diluendo la soluzione acetica con acqua e lasciando raffreddare lentamente. È una polvere cristallina biancastra che conviene seccare rapidamente perchè quando è umida si decompone con facilità.— Sopra 200^0 annerisce scomponendosi senza fondere.

Una determinazione di bromo fatta nel prodotto seccato sull'acido solforico dette il seguente risultato:

Sostanza gr. 0,2444.

$AgNO_3$ N/10 impiegato cc. 10,8 = gr. 0,0864 di Br.

E sopra 100 parti:

	trovato	calcolato
Br =	35,35	35,24

Quantunque la deficienza di sostanza non mi permettesse ulteriori determinazioni, pure credo si possa riterere il composto analizzato per dibromo-o-tolilfumarammide.

Napoli. Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università.

Sulla composizione del precipitato prodotto dall'idrogeno solforato in una soluzione di cloro-iridato potassico;

nota di U. ANTONY.

(Giunta il 15 gennajo 1893).

Relativamente al quesito che mi sono proposto, poco si sa di preciso. Fehling nel suo Dizionario di Chimica [1], riporta solo le conclusioni di Berzelius, Fellemberg e Claus nè, ch'io mi sappia, altri si sono più occupati di tale questione. Berzelius e Fellemberg ritennero che per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloruro d'iridio o di cloro-iridati, si ottiene il bisol-

[1] Fehling, Handwört. III, 812.

furo d'iridio; Clans invece osservò che per azione d'idrogene solforato il cloruro $IrCl^4$, viene dapprima ridotto a cloruro iridoso $IrCl^2$, con separazione di solfo e scolorimento del liquido e solo più tardi ne precipita un solfuro bruno. Infine Claus stesso (1) prepara il sesquicloruro iridico-potassico trattando una soluzione diluitissima e bollente di cloro-iridato potassico con acqua satura d'idrogeno solforato fino a che il liquido non abbia preso un colore verde-oliva, al qual punto aggiunge un eccesso di cloruro potassico e lascia raffreddare. Dal sesquicloruro poi, come è noto (2), per azione d'idrogeno solforato, si ottiene il sesquisolfuro d'iridio Ir^2S^3.

Mi parve quindi non privo d' interesse il riprendere un tale studio e tentare di giungere a stabilire quali reazioni si determinino per azione d'idrogeno solforato sopra una soluzione di cloro-iridato potassico.

Mia prima cura si fu quella di preparare dell' iridio puro e, a tale scopo, sottoposi il cloruro iridico del commercio ad una serie di trattamenti già dichiarati in una nota precedente (3). Però se con le operazioni ivi esposte giungevo a sceverare dall' iridio gli altri metalli che ordinariamente lo accompagnano, e specialmente il platino, non l'ottenevo del tutto puro perchè sempre inquinato da rutenio. Per separarlo trattavo la massa metallica ottenuta con idrato potassico a fusione, in presenza di aria; raccoglievo e sospendevo in acqua la massa fusa e la facevo digerire a lungo con soluzione concentrata d' ipoclorito sodico; raccolto il residuo insolubile lo riducevo con idrogeno a caldo e sul prodotto ripetevo il trattamento con idrato potassico a fusione e successiva digestione con ipoclorito sodico, più volte, fino a che non avevo più colorazione rossa nel liquido. Ottenevo così l' iridio in massima parte ossidato a sesquiossido dipendentemente dal carbonato contenuto nell'idrato potassico Ridotto l'iridio allo stato metallico per mezzo d'idrogeno lo mescolavo con cloruro potassico (in eccesso sul rapporto Ir : 2KCl) e vi facevo agire cloro scaldando a 300° circa. Lisciviata poi la massa con acqua fredda per asportarne il cloruro

(1) Gmelin-Kraut. III, 1311.
(2) Fehling. Handwört. III, 812.
(3) R. Acc. Lincei. Rend. 1892 I, 121. — Gazz. chim. XXII, 3, 275.

potassico aggiunto in eccesso, la discioglievo in acqua bollente e lasciavo raffreddare il liquido filtrato. Si separava così il cloro-iridato potassico sotto forma di piccoli cristalli rosso-scuri, coi quali preparavo le soluzioni occorrenti.

Cominciai con l'esperimentare l'azione dell' idrogeno solforato a caldo, guidandolo attraverso la soluzione di cloro-iridato potassico al 2 %, mantenuta alla temperatura di 90–100°, fino a completa saturazione. Non ebbi a notare nè deposito di solfo e scolorimento del liquido nei primi istanti, come accenna Claus, e neppure cangiamento di colore del liquido da rosso-scuro a verde oliva como sarebbe avvenuto se si fosse formato del sesquicloruro iridico-potassico. Fin dai primi istanti si formò un precipitato bruno, pesante e l'intensità di colore del liquido andò gradatamente diminuendo fino a che, a reazione compiuta, rimase leggermente tinto in giallo-rossastro, nè potei ottenerlo del tutto scolorito per quanto prolungassi l'azione dell'idrogeno solforato.

Temendo che, analogamente a quanto avviene pel solfuro di platino, anche questo solfuro d'iridio potesse alterarsi in presenza di aria, se umido, fu mia cura di raccoglierlo su di un filtro posto in un ambiente costantemente ripieno d'idrogeno solforato e quivi lavarlo con acqua satura d'idrogeno solforato fino a totale eliminazione di cloruri.

Il liquido filtrato era colorato in giallo-rossastro dipendentemente, come dirò in seguito, da sesquisolfuro d' iridio e, opportunamente esaminato, rilevai contenere quantità non indifferente di acido solforico formatosi durante la reazione.

Il precipitato completamente lavato e compresso rapidamente fra carta da filtro per asciugarlo, lo raccolsi in un tubo ad U a robinetti e lo seccai in corrente d' anidride carbonica scaldandolo a 90° fino a peso costante.

Parte del precipitato, così seccato, lo ridussi in polvere senza che avessi a notase alcuna alterazione in presenza di aria, e lo trattai a caldo con solfuro di carbonio per accertarmi se non fosse commisto a solfo libero; ma il solfuro di carbonio, con l'evaporazione non lasciò traccia di solfo, confermando così che durante l'azione dell'idrogeno solforato non ha luogo la riduzione accennata da Claus.

Per l'analisi di questo solfuro non potei valermi del metodo da

me (in unione al Dott. Lucchesi) altra volta proposto ed usato [1], perchè, per azione di acido nitrico forte ottenevo, anche in presenza di acido cloridrico, del solfato d' iridio in minuti cristalli giallastri, e quando aggiungevo alla soluzione cloruro baritico per separarne l'acido solforico, sempre si formava un precipitato giallo rossastro (come già ebbe a notare Berzelius [2]) dipendente, forse, da cloro-iridato baritico, che per ripetute lavature non riescivo ad asportare in totalità. Nemmeno potei usare il metodo col cloro o col bromo, perchè unitamente al cloruro o bromuro di solfo sempre si volatilizzavano quantità non indifferenti di un composto clorurato o bromurato d'iridio, come già, pel cloro, ebbe ad osservare Fellemberg [3].

Risolvetti quindi di scomporre il solfuro per arroventamento in presenza di aria operando come col metodo di Rose per la decomposizione a mezzo d'idrogeno, sostituendo all'apparecchio a idrogeno un gassometro pieno di aria.

Con tal metodo venivo a dosaro lo solfo per perdita di peso soltanto, ma con tutte le precauzioni previamente adottate perchè il solfuro non venisse in contatto di aria finchè era umido, e avendo già constatato che allo stato secco non subisce alcuna alterazione in presenza di aria, potevo esser certo che la perdita in peso era riferibile a solfo soltanto.

Ecco i resultati di due esperimenti :

	Solfuro preso	Residuo	Perdita	Ir %	S %
I.	gr. 0,391	0,3007	0,0903	76,91	23,08
II.	gr. 0,412	0,3173	0,0947	77,02	22,97

Le percentuali dei solfuri d'iridio che possono ammettersi principalmente, sono : (Ir = 192,5)

per	IrS	Ir^2S^3	IrS^2
Solfo	14,25	19,05	24,95
Iridio	85,74	80,94	76,04

La percentuale da me ottenuta non corrisponde alla composizione di nessuno di questi solfuri, nè di altri che possano teori-

(1) Gazz. chim. XIX, 10, 545.
(2) Berzelius. Traité de chimie, Bruxelles 1838, II, 198.
(3) Gmelin-Kraut III, 1297.

camente immaginarsi (non detti numeri si avrebbe approssimativamente Ir^4S^7): essa è assai vicina alla composizione del bisolfuro con una maggior contenenza d'iridio, ed io non esito a ritenere che il solfuro così ottenuto sia una mescolanza di bisolfuro e sesquisolfuro ($2IrS^2 + Ir^2S^3$).

A ciò mi confortano i due fatti dianzi osservati:

1° Il colore giallo-rossastro del liquido in seno al quale si è formato un tal precipitato e che può ripetersi dal sesqui-solfuro leggermente solubile in acqua, come ha osservato Berzelius (1);

2° La presenza, nel liquido stesso, dell'acido solforico, la quale sta a dimostrare una reazione secondaria per cui l'idrogeno solforato viene ossidato ad acido solforico per azione di cloro resosi libero perchè non sostituito da solfo. E il porsi in libertà di cloro, in queste condizioni, non può concepirsi se non ammettendo che idrogeno solforato agisca su porzione del cloruro iridico nel modo espresso dalla seguente equazione:

$$2IrCl^4 + 3H^2S = Ir^2S^3 + 6HCl + Cl ,$$

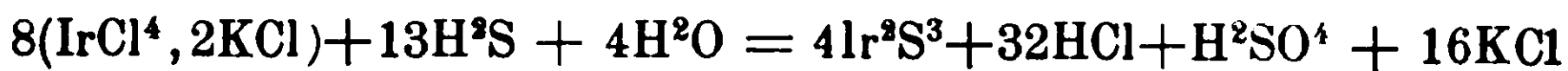
conducente a sesquisolfuro. Qualunque altra reazione conducente a cloruro iridoso o a sesquicloruro non determinerebbe il porsi in libertà di cloro.

Le reazioni quindi che si stabiliscono facendo agire idrogeno solforato sopra una soluzione di cloro-iridato potassico alla temperatura di 90-100° sono due:

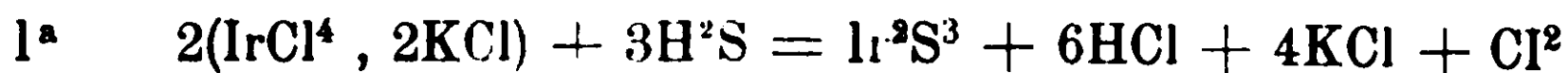
Una conducente direttamente a bisolfuro:

$$(IrCl^4 + 2KCl) + IrS^2 + 4HCl + 2KCl$$

l'altra conducente a sesquisolfuro e acido solforico:

$$8(IrCl^4, 2KCl) + 13H^2S + 4H^2O = 4Ir^2S^3 + 32HCl + H^2SO^4 + 16KCl$$

nella quale posson distinguersi le seguenti:

1ª $2(IrCl^4 , 2KCl) + 3H^2S = Ir^2S^3 + 6HCl + 4KCl + Cl^2$

2ª $4Cl^2 + H^2S + 4H^2SO^4 = H^2SO^4 + 8HCl$.

La reazione che conduce a sesquisolfuro e acido solforico, però, poteva trovarsi favorita dalle condizioni di temperatura a cui operavo e mi parve interessante lo stabilire se era possibile impedirla

(1) Berzelius. Traité de chimie. Bruxelles 1838, I, 419.

esperimentando a temperature più basse. Iniziai quindi un' altra serie di esperienze, operando in tutto esattamente come ora ho esposto, ma alla temperatura del Laboratorio 20-23°.

Anche in queste nuove condizioni non avvertii alcun deposito di solfo o cangiamento di colore del liquido. Ottenni un precipitato bruno in seno a un liquido colorato leggermente in giallo-rossastro, nel quale ebbi a constatare la presenza di acido solforico sebbene in proporzioni minori.

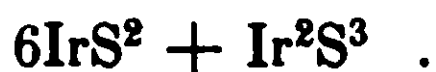
Il precipitato all'analisi dette :

	Solfuro preso	Residuo	Perdita	Ir %	S %
I. gr.	0,398	0,302	0,096	76,01	12,98
II. gr.	0,357	0,271	0,086	75,96	24,03

Questa percentuale è assai più prossima della precedente a quella del bisolfuro d'iridio, ciò che sta a denotarci che in queste nuove condizioni resta alquanto impedita la reazione conducente a sesquisolfuro. Infatti alla temperatura di 90–100° ottenevo un prodotto la cui composizione poteva esprimersi con la notazione Ir^4S^7 risolvibile in

$$2IrS^2 + Ir^2S^3 \quad ;$$

alla temperatura di 20-23°, invece, ottengo un prodotto cui può assegnarsi la notazione Ir^8S^{15}, risolvibile in

$$6IrS^2 + Ir^2S^3 \quad .$$

Da questi resultati poteva inferirsi che, operando a temperaturo più basse, sarebbe stato possibile impedire del tutto la reazione conducente a sesquisolfuro, e ottenere così del bisolfuro soltanto. Ripetei quindi l' esperimento mantenendo a 0° la soluzione di cloro-iridato potassico.

Auche in queste condizioni non osservai nè deposito di solfo, nè cangiamento di colore del liquido; ottenni un precipitato del tutto simile ai precedenti in seno un liquido colorato leggermente in giallo e contenente pur sempre tracce apprezzabili di acido solforico.

Resultati analitici :

	Solfuro preso	Residuo	Perdita	Ir %	S %
I. gr.	0,287	0,2175	0,0695	75,80	24,19
II. gr.	0,315	0,238	0,077	75,83	24,16

Percentuale questa che corrisponde ancor più alla composizione dol bisolfuro d'iridio, ma sempre con una maggior contenenza in iridio, dipendentemente da che la reazione condneente a sesquisolfuro non è del tutto impedita come lo dimostrano le tracce di acido solforico riscontrate nel liquido.

Da tutto quanto precede risulta, quindi, che per azione d'idrogeno solforalo in eccesso sopra una soluzione acquosa di cloro-iridato potassico non si ottiene il bisolfuro d'iridio come ammisero Berzelius e Fellemberg, non si ha riduzione a cloruro iridoso come accenna Claus e nemmeno formazione di sesquicloruro iridico-potassico e successiva precipitazione di sesquisolfuro, ma sempre si ha una mescolanza di bisolfuro e sesquisolfuro la cui ricchezza in quest'ultimo, è dipendente dalla temperatura cui si opera.

A 0^0, infatti, la quántità di sesquisolfuro che si forma è piccola, e va man mano aumentando con la temperatura finchè facendo agire idrogeno solforato sopra una soluzione bollente di cloro-iridato potassico si ha, come osservò giustamente Claus, dapprima riduzione a sesquicloruro, dal quale poi si ottiene il sesquisolfuro.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Preparazione del bisolfuro d' iridio e del cloro-iridato litico;

nota di U. ANTONY.

(Giunta il 15 gennajo 1893).

I resultati cui giunsi con esperimenti consegnati nella precedente nota stanno a denotarci nell'iridio un comportamento rispetto allo solfo analogo a quello dell'oro. Anche per l'oro, infatti, non si può ottenere la massima combinazione solforata Au^2S^3 per via umida e fu soltanto operando per via secca che, in unione al Dott. Lucchesi, giunsi a prepararla (¹).

Ritenni quindi opportuno l' esperimentare in egual modo sull'iridio per vedere se era possibile preparare il bisolfuro IrS^2 affatto scevro da qualsiasi altra combinazione solforata. A tal uopo

(¹) Gazz. chim. XX, 10, 605.

sottoposi all' azione dell' idrogeno solforato il cloro-iridato litico perfettamente anidro.

Scelsi il cloro-iridato litico, invece di quello potassico precedentemente adoperato, perchè, constatata ormai la parte che prende l'acqua alla reazione, volli, fin da principio, premunirmi contro una possibile azione decomponente dell' acqua stessa, quando avessi dovuto, in seguito, valermi di essa per sceverare del cloruro alcalino la combinazione solforata formatasi: adoperando, invece, il sale litico potevo valermi dell'alcole per asportarne il cloruro litico residuo.

Il cloro-iridato litico fino ad ora, ch' io mi sappia, non è stato preparato: si può ottenere nello stesso modo che il corrispondente sale potassico, però bisogna ovviare ad un inconveniente dipendente dalla forte deliquescenza del cloruro litico. Se, quando si mescola l' iridio metallico col cloruro alcalino, non si ha cura di impedire più che sia possibile l'assorbimento di umidità per parte del cloruro litico, i granelli d' iridio restano bagnati ed involti dalla soluzione satura del cloruro stesso e dopo l'essiccazione, che sempre va praticata prima di fare agire il cloro sulla mescolanza, un velo sottile ma compatto di cloruro litico ricopre i granelli di iridio e li sottrae all'azione del cloro così, che il rendimento in cloro-iridato litico è quasi nullo. Allo scopo, seccai dapprima del tutto il cloruro litico per mezzo di riscaldamento diretto, misi a raffreddare la polvere, così essiccata, nel vuoto sopra l' acido solforico, e poi ne effettuai rapidamente la mescolanza con l' iridio in un mortaio di vetro che mantenevo, a mezzo di bagno di sabbia, a una temperatura di poco superio a 100°. La mescolanza introdotta, ancor calda, in un piccolo tubo a essiccazione Liebig veniva poi trattata con cloro secco, scaldando circa a 300°. La massa fu poi ripresa con acqua bollente, e il liquido filtrato evaporato lentamente fino a cristallizzazione.

Ottenni così il cloro-iridato litico in minuti cristalli aciculari di un bel colore rosso-granato, alquanto deliquescenti. Lasciata scolar via l'acqua madre e asciutta la massa cristallina fra carta da filtro, la introdussi in un tubo ad U ove la seccai completamente scaldandola a 90-100° in corrente d'aria fino a peso costante. Il cloro-iridato litico così essiccato assume nu colore rosso-scuro.

Fu sul prodotto così ottenuto che feci agire l'idrogeno solforato dapprima alla temperatura di —10°, come già avevo operato pel

solfuro aurico. A questa temperatura la reazione è quasi nulla e dopo più ore non potei notare nella massa che un semplice annerimento superficiale in qualche punto. Tolsi allora il miscuglio frigorifero che sostituì con semplice ghiaccio fondente; a 0^0 la reazione fu più pronta ma pur sempre lentissima; mantenendo invece la temperatura un poco al disopra di 0^0 (fra 4 e 7^0) giunsi in due o tre ore ad esaurire l'azione dell'idrogeno solforato su circa 4 grammi di cloro-iridato litico.

Per temperature superiori ai 10^0, l'azione è prontissima ma vi è deposizione manifesta di solfo estremamente diviso e quasi bianco.

Operando, come ho detto, fra 4 e 7^0 ottenni una massa bruna che lisciviai con alcole quasi assoluto fino ad esaurimento di cloruri, e poi seccai scaldandola a 90^0 in corrente d'azoto fino a peso costante.

Porzione del solfuro, così seccato, trattato con solfuro di carbonio non gli cedè traccia di solfuro. Scomposto per arroventamento in presenza d'aria, dette:

	Solfuro preso	Residuo	Perdita	Ir %	S %
I. gr.	0,358	0,2685	0,985	74,98	25,01
II. gr.	0,417	0,303	0,114	75,01	24,98

Percentuale che corrisponde con sufficiente esattezza alla composizione del bisolfuro d'iridio:

per IrS^2	calcolato	trovato
Iridio	75,04	74,995
Solfo	24,95	24,995

Il bisolfuro d'iridio, così ottenuto, si presenta sotto forma di una polvere bruna che all'aria non si altera; l'acqua non vi ha nessuna azione e nemmeno si altera se esposto umido all'azione dell'aria. Però trattando con acqua la massa risultante dall'azione dell'idrogeno solforato sul sale litico e cioè quando il solfuro non è stato ancora lavato con alcole, allora si ha parziale decomposizione resa manifesta dal porsi in libertà di solfo che fa il liquido lattescente.

Il bisolfuro non reagisce nè con la soluzione satura di acido

cloridrico, nè con l'acido nitrico concentrato, l'acido nitrico fumante, però, e contenente prodotti nitrosi, vi reagisce, anche a freddo, ossidandolo a solfato d'iridio che si deposita sotto forma di una massa cristallina giallastra. L'acqua regia lo decompone con tutta facilità.

Il bisolfuro e polisolfuro ammonico ed i solfidrati alcalini non lo disciolgono, i polisolfuri alcalini vi agiscono debolmente e solo per lunga digestione dando un liquido scuro.

Scaldato in contatto di aria a circa 300°, si scompone totalmente, si forma anidride solforosa e resta indietro una polvere grigia d'iridio metallico.

Diversamente si comporta sotto l'azione del calore se fuori del contatto dell'aria. Infatti scaldato al calor rosso-scuro in corrente d'anidride carbonica perde solfo e resta indietro una polvere azzurro-scura che, alla sua volta, scaldata in corrente di aria perde ancora solfo e si riduce a iridio metallico. Questa polvere azzurro-scura e pel suo colore e perchè non reagisce nè con gli acidi concentrati, nè con l'acqua regia, può ritenersi costituito da solfuro iridoso che, come già ebbe a notare Berzelius [1], si ottiene per calcinazione fuori del contatto dell'aria di qualsiasi combinazione solforata superiore dell'iridio. Questa asserzione trova la sua conferma nei seguenti dati sperimentali:

Gr. 0,287 di bisolfuro d'iridio per calcinazione in corrente d'anidride carbonica, perdettero: gr. 0,0358 di solfo.

Il residuo arroventato in presenza di aria eliminò altro solfo e precisamente:

Gr. 0,0356 lasciando indietro: gr. 0,2156 d'iridio metallico.

Quindi la combinazione solforata ottenuta per calcinazione del bisolfuro fuor del contatto dell'aria, risulta costituita dà:

Iridio	0,2156	e per %	85,82	calcolato per IrS	85,74
Solfo	0,0356		14,17		14,25

corrispondente, quindi: alla composizione del solfuro iridoso.

---

(1) Gmelin-Kraut. III, 1296.

Dalle esperienze consegnate nella presente nota, possono, quindi, trarsi le conclusioni seguenti:

Che il solfuro d'iridio IrS^2 (bisolfuro) che per via umida non può ottenersi che mescolato a sesquisolfuro, si ha allo stato puro, quando si faccia agire idrogeno solforato sul cloro-iridato litico secco, a temperature comprese tra 0^0 e 10^0.

Che il bisolfuro d' iridio, analogamente a quanto avviene pel solfuro platinico, riscaldato al color rosso-scuro fuori del contatto dell'aria, perde la metà del suo solfo riducendosi a solfuro iridoso.

Che tanto il bisolfuro d'iridio che il solfuro iridoso, scaldati a 300^0 circa in presenza di aria si riducono a iridio metallico, come già avevano osservato Vanquelin e Bòttger [1].

E, finalmente, che il cloro-iridato litico può prepararsi, analogamente al coloro-iridato potassico, facendo agire cloro secco sulla mescolanza di cloruro litico, precedentemente essiccato, e d' iridio metallico.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Determinazione del luogo chimico dei diossitiobenzoli;

nota VI di G. TASSINARI.

(*Giunta il 18 febbrajo 1893*).

Dimetadiossitiobenzolo.

Nitrando la solfobenzide (Gericke, Ann. d. Chem. und Pharm. 100, pag. 211) o trattando con anidride solforica il nitrobenzolo (Schmidt e Noelting, Berl. Ber. IX, 79) si ottiene la stessa dinitrosolfobenzide.

Interessandomi di conoscere le proprietà della ossisolfobenzide che ne deriva, ho nitrato della solfobenzide, ho ridotto il nitroderivato, ed ho trovato le proprietà della dinitrosolfobenzide e della diammidosolfobenzide, conformi a quelle assegnate a questi corpi dai loro scopritori.

(1) Gmlin-Kraut. III, 1297.

La diammidosolfobenzide fu poi diazotata, la soluzione del diazoderivato fu precipitata con sublimato corrosivo, ed il doppio sale fu decomposto con acqua a caldo.

Si formano delle resine rosse, parzialmente solubili nell' acqua bollente. Dalla soluzione limpida si precipitano per raffreddamento degli aghetti gialli, che sono la nuova oesisolfobenzide impura di un nitroderivato che si può togliere facilmente con stagno ed acido cloridrico.

Questa ossisolfobenzide così purificata si presenta in aghetti incolori, molto solubili nell' acqua calda e nell' alcole, fondenti a 190-191°.

La sua composizione risponde a quella voluta dalla formola $SO_2(C_6H_4OH)_2$.

È un fatto bene accertato, che quando si introduce un nuovo sostituente in un nitroderivato, od in un solfone della serie aromatica il nuovo sostituente va in posizione meta al primo.

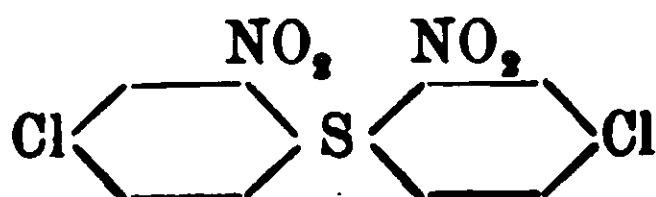
I gruppi NO_2 e SO_2 nella classificazione del Lellmann (Prinzipien d. org. Sinthese, pag. 11) sono chiamati sostituenti di seconda classe, perchè orientano gli altri in posizione meta. Conseguentemente a ciò la diossisolfobenzide p. f. 190-191° deve essere un dimetaderivato.

Un confronto accurato con quella che ottenni dal diossitiobenzolo p. f. 130° (Nota III, Sui diossitiobenzoli Rend. Accad. dei Lincei Vol. IV, pag. 47) mi ha mostrato che esse sono identiche.

Ciò mi autorizza a concludere che anche il diossitiobenzolo p. f. 130° è un dimetaderivato e che nella reazione fra clornro di zolfo e parabromofenol, lo zolfo va a mettersi in posizione orto al bromo e ciò in accordo colle regole della sostituzione.

Diortodiossitiobenzolo.

Beilstein et Kurbatow (Ann. d. Chem. u. Pharm. 197, pag. 75) cercando di ridurre gradualmente il clorodinitrobenzol $Cl . NO_2 . NO_2$ 1 . 2 . 4 col solfuro d' ammonio, trovarono invece che lo zolfo entrava a sostituire l' atomo di cloro adiacente al gruppo NO_2, formandosi un solfuro di cloronitrofenile

NO_2 NO_2
Cl⟨ ⟩S⟨ ⟩Cl

Questo corpo sembrava indicato per arrivare ad una diortoanilina e relativo ossidrilderivato.

I detti sperimentatori avendo trovato che l'azione ulteriore di solfuro d'ammonio conduce ad una sostanza della formola

$$C_{12}H_8Cl_2N_2O_2$$

a me non restava che di provare l'azione di altri riducenti sul medesimo cloro o bromosolfuro.

A questo scopo preparai il solfuro di bromofenile $S(C_6H_3BrNO_2)_2$ ma la riduzione con stagno ed acido cloridrico in soluzione acetica mi condusse ad una sostanza non basica che non ho studiato ulteriormente.

Non ottenni miglior risultato dall'acido jodidrico di varia concentrazione, il quale o lascia inalterato il composto, o lo decompone con formazione di idrogeno solforato.

Il Dott. Attilio Purgotti (Gazz. chim. XXII, parte 2ª, pag. 620) in una nota sull'azione del solfuro di sodio sul cloruro di ortodiazofenol annuncia delle ricerche che possono condurlo ad ottenere il diortodiossitiobenzolo, e perciò pubblico queste, quantunque incomplete.

Mantova. Laboratorio di Chimica del R. Istituto Tecnico, 15 Febb. 1898.

Ricerche ulteriori intorno alla influenza dell' acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici;

memoria di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 28 dicembre 1892*).

Le ricerche, le quali formano oggetto di questa Memoria, sono una continuazione di quelle da me pubblicate lo scorso anno sullo stesso argomento ([1]), e riguardano l' influenza che l' acido borico, disciolto, esercita sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici.

Come io ho già dimostrato, gli acidi organici possono dividersi, per il comportamento differente rispetto all' acido borico, in due differenti categorie. Per alcuni acidi, e sono la maggior parte, non si osserva per aggiunta di acido borico alle soluzioni acquose aumento nella conducibilità elettrica, piuttosto si nota una leggiera diminuzione; più sensibile se la quantità di acido borico aggiunto fu considerevole. Per altri acidi, e sono in minor numero, l'aggiunta di acido borico, in quantità anche piccola, porta con sè nelle soluzioni acquose un aumento nella conducibilità, e questo aumento è in generale veramente considerevole. Le esperienze da me fatte portano a questo risultato; che non si ottiene un aumento per gli acidi: *formico*, *acetico*, *butirrico*, *valerianico*, *monocloroacetico*, *crotonico*, *benzoico*, *piruvico*, *ossalico*, *aspartico* e molti altri; mentre si osserva un aumento per le soluzioni acquose degli acidi: *glicolico*, *glicerico*, *lattico*, *amigdalico*, *salicilico*, *tartarico*, *citrico*, *gallico*, i quali contengono un ossidrile.

Questo risultato, non privo certo di interesse, mi ha spinto naturalmente allo studio del comportamento di altri acidi organici e principalmente di quelli che contengono l'ossidrile. Come si vedrà dai risultati ottenuti, la presenza dell' ossidrile non porta con sè necessariamente un aumento di conducibilità per l' aggiunta di acido borico; io non ho però mai osservato un aumento di conducibilità negli acidi organici non contenenti l' ossidrile; e negli

([1]) Vedi Gazz. chim. XXI, 215.

ossiacidi che non presentano aumento di conducibilità, l' ossidrile si trova in condizioni di posizioni differenti da quelle in cui si trova negli ossiacidi che presentano l'aumento.

Le misure vennero fatte col metodo consueto (1), col quale gli errori di osservazione vengono mantenuti in un limite, inferiore all' uno per cento del valore della conducibilità. Questo limite è senza dubbio abbastanza piccolo, giacchè, nel corso di questo genere di ricerche, io mi sono convinto che gli errori che si commettono, nella determinazione della conducibilità degli acidi organici, possono essere molto maggiori, quando non si usi nella purificazione dei prodotti che si misurano, il massimo scrupolo.

Degli acidi studiati alcuni vennero preparati direttamente da me, altri vennero ottenuti purificando dei prodotti ritirati dalle fabbriche, altri finalmente li dovo alla cortesia di chi me li inviò per essere esaminati; a queste benevoli persone mi è grato di porgere pubblicamente il mio vivo ringraziamento.

Per ogni acido ho creduto utile poi indicare quale fu il metodo usato nella purificazione, e quali furono le proprietà che servirono ad identificare la sostanza.

I valori ottenuti si trovano indicati in questa memoria nello stesso modo col quale vennero indicati nella mia precedente: sotto v stanno in litri i volumi di soluzione (2) contenenti la grammimolecola dell' acido rispettivo, sotto μ_v le conducibilità elettriche rispettivamente trovate (3); sotto 100 m si trovano, moltiplicati per 100, i valori dei quozienti $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, e finalmente ho calcolato i valori di 100 k col mezzo della formola di Ostwald

$$k = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{\left(1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right) v}$$

(1) Vedi le mie precedenti comunicazioni.

(2) Queste soluzioni vennero ottenute, come sempre, sciogliendo le quantità di acido rispettive nell'acqua, e, nel caso di aggiunta, assieme anche all' acido borico; il volume totale poi, veniva portato in un palloncino debitamente graduato, alla marca segnata.

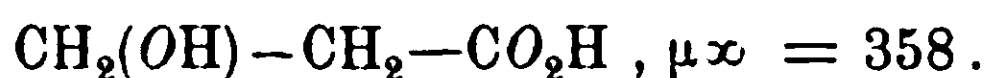
(3) $\mu_v = Cost. \frac{va}{wb} = \lambda v$: Vedi Zeit. f. Phys. Chem. II, 561.

Nei casi nei quali si aggiunse acido borico, la prima colonna contiene i valori di V, esperimenti in litri i volumi di soluzione nei quali sono contenuti, i numeri di grammi-molecole dell' acido organico e di acido borico per ciascun caso segnati. I valori di μ_v, di 100 m, e di 100 k, si trovano però sempre calcolati in funzione dei volumi v, cioè come se l'acido borico non vi fosse.

L' acido borico adoperato è lo stesso preparato usato da me nelle misure precedenti ; e l' acqua adoperata nella preparazione delle soluzioni, venne prima distillata sopra la calce ed il cloruro mercurico; la sua conducibilità elettrica aveva un valore inferiore a $\lambda = 0,004$; questa conducibilità, come pure quella propria all'acido borico, vennero nel calcolo trascurate. Il recipiente di misura era egualmente lo stesso di quello da me altra volta usato, e la sua capacità veniva di tanto in tanto nuovamente determinata.

La temperatura, alla quale vennero fatte le misure, è quella stessa osservata nelle mie ricerche precedenti, e veniva mantenuta costante a 25°.

Acido β ossipropionico

$$CH_2(OH)-CH_2-CO_2H\ ,\ \mu_\infty = 358.$$

Ho ottenuto una soluzione di acido β-ossipropionico, trattando l' acido β-jodopropionico, purificato per cristallizzazioni successive dell' acqua, in soluzione a caldo, con ossido di argento di fresco precipitato e lavato con molta acqua.

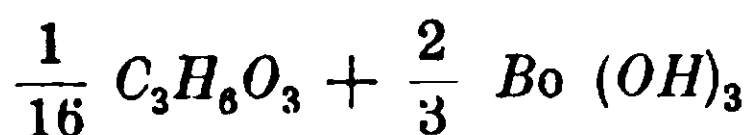
Il liquido filtrato dall'joduro di argento formatosi e dell'eccesso di ossido di argento non disciolto, venne sottoposto ad una corrente di idrogeno solforato, per eliminare la quantità di argento tenuta in soluzione.

L'eccesso di idrogeno solforato fu poscia scacciato col mezzo di una corrente di aria, e la soluzione venne titolata con acqua di barite e fenolftaleina.

V	μ_v	100 m	100 k
32	10,7	2,99	0,00288
64	15,2	4,24	0,00293
128	21,5	6,00	0,00299
256	30,2	8,43	0,00302
512	41,8	11,7	0,00302
1024	57,3	16,0	0,00298

$$100k = 0,00300$$

È questo un valore di 100 k prossimo a quello $100k = 0{,}00311$ trovato dall' Ostwald [1] Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità :

$$\frac{1}{16} C_3H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo\ (OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	6,94	1,94	0.00240
2	32	10,3	2,88	0,00266
4	64	15,0	4,19	0,00286
8	128	21,4	5,98	0,00297
16	256	30,2	8,43	0,00302
32	512	42,0	11,7	0,00304

Si osserva invece per le prime soluzioni, contenenti una considerevole quantità di acido borico, una leggera diminuzione della conducibilità, e conseguentemente anche della costante $100k$, dovuta principalmente all' aumentato attrito che si oppone al movimento degli joni.

Acido ossisobutirrico

$$(CH_3)_2 : C(OH)—CO_2H\ ,\ \mu\infty = 355\ .$$

Per le misure servì un preparato il quale era stato cristallizzato dall' etere. Fondeva a 80°. La concentrazione delle soluzioni venne stabilita titolando con acqua di barite e servendomi della fenolftaleina quale indicatore. Per l'acido soltanto si ebbe il seguente risultato :

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	14,2	4,03	0,0106
32	19,9	5,62	0,0105
64	27,7	7,80	0,0103
128	38,4	10,8	0,0102

$$100k = 0{,}0104$$

[1] Zeit. f. Phys. Ch. III, 191 ; calcolato con misure precedenti, Lehrb. d. all. Ch. II, 860.

L'Ostwald il quale determinò per la prima volta (1) la conducibilità elettrica delle soluzioni acquose di acido ossibutirrico, ottenne quale media dei valori di 100k la cifra 0,0106.

Aggiungendo acido borico si ottennero risultati differenti. V sono i volumi di soluzione che contengono, come già dissi, le quantità stechiometriche di acido ossiisobutirrico e di acido borico segnate; i valori 100k sono calcolati per rapporto a v, come se l'acido borico non vi fosse:

$\frac{1}{8} C_4H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	8	97,2	27,4	1,29
2	16	92,5	26,0	0,574
4	32	82,6	23,3	0,221
8	64	71,9	20,2	0,0802
16	128	65,3	18,4	0,0324
82	256	66,1	18,6	0,0166
64	512	75,8	21,3	0,0113

$\frac{1}{16} C_4H_8O_3 + 0,05\ Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	100m	100k
1	16	55,0	15,5	0,178
2	32	47,0	13,2	0,0631
4	64	42,6	12,0	0,0255
8	128	45,3	12,7	0,0146
16	256	55,0	15,5	0,0111

L'acido borico dà luogo dunque nelle soluzioni di acido ossiisobutirrico ad un notevole *aumento* nella conducibilità.

Per una soluzione p. es. contenente $\frac{1}{8} C_4H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$ per litro, la costante di conducibilità dell' acido ossiisobutirrato è diventata più di cento volte maggiore; nelle soluzioni più diluite la costante va rapidamente diminuendo per avvicinarsi poi al valore costante normale 0,0106, e questo fenomeno si deve ascrivere, come è noto (2), all'azione idrolitica del solvente.

Acido α-ossivalerianico

$CH_3—CH_2—CH_2—CH(OH)—CO_2H$

$\mu\infty = 350.$

Devo una piccola quantità del sale di zinco, puro, di questo

(1) Zeitsch. f. Phys. Chem. III, 195.

(2) Vedi le mie precedenti pubblicazioni.

acido alla cortesia del Ch.[mo] Sig. Prof. A. Menozzi della R. Scuola superiore di Agricoltura in Milano.

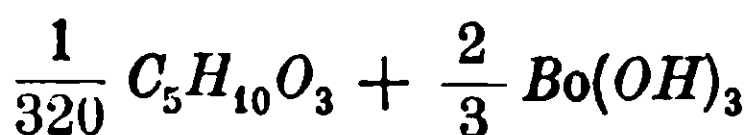
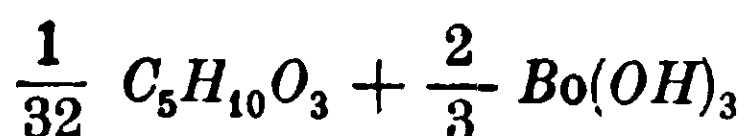
Dal sale di zinco io ho ottenuto una soluzione di acido α-ossivalerianico puro col mezzo dell'idrogeno solforato. L'eccesso poi di questo reattivo venne eliminato col mezzo di una corrente di aria.

Il titolo della soluzione fondamentale venne determinato con acqua di barite e fenolftaleina.

V	μ_v	$100m$	$100k$
64	30,7	8,77	0,0132
128	42,5	12,1	0,0131
256	58,9	16,8	0,0132
512	79,8	22,8	0,0132

$$100k = 0{,}0132.$$

La conducibilità dell'acido α-ossivalerianico non era ancora stata determinata. Come si vede il suo coefficiente di affinità è dell'ordine di grandezza di quello dell'acido ossiisobutirrico. L'acido α-ossivalerianico è però sensibilmente più forte, ed è paragonabile all'acido lattico ([1]).

$$\frac{1}{32} C_5H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	64,6	18,5	0,130
2	64	61,1	17,5	0,0576
4	128	61,6	17,6	0,0293
8	256	69,8	19,9	0,0194
16	512	85,6	24,5	0,0154
32	1024	109	31,1	0,0138

$$\frac{1}{320} C_5H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	320	119	34,0	0,0547

L'acido borico dà dunque luogo, anche nelle soluzioni di acido

([1]) CH_3—$CH(OH)$—CO_2H per il quale $100k = 0{,}0138$: vedi Ostwald nello Zeits. f. Phys. Ch. III, 191.

α-ossivalerianico, ad un notevole *aumento* nella conducibilità. Per una soluzione contenente $\frac{1}{32} C_5H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$ la costante 100k è diventata dieci volte maggiore. Per l'acido ossiisobutirrioo si è osservata invece per la soluzione $\frac{1}{8} C_4H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$ un valore di 100k cento volte maggiore, principalmente perchè per una stessa quantità di acido borico disciolta nello stesso volume di soluzione, il numero di molecole di acido ossiisobutirrico contenute era quattro volte maggiore.

Acido triclorolattico.

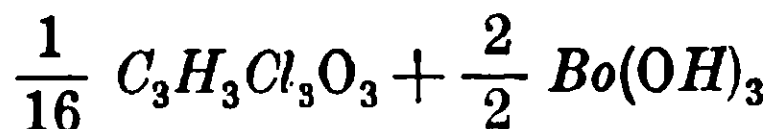
$$CCl_3—CH(OH)—CO_2H \quad \mu\infty = 356 .$$

Per le misure venne adoperato un preparato abbastanza puro il quale diede i risultati seguenti ; le soluzioni vennero preparate pesando la quantità calcolata di acido, seccato prima nel vuoto sopra l'acido solforico :

v	μ_v	100m	100k
32	116	32,6	0,492
64	152	42,7	0,496
128	190	53,4	0,478
256	228	64,0	0,451
512	267	75,0	0,440

Ostwald ha trovato [1] il valore medio 100k = 0,465.

Con acido borico si ebbe, in soluzioni concentrate, un *aumento* relativamente non molto grande nella conducibilità :

$$\frac{1}{16} C_3H_3Cl_3O_3 + \frac{2}{2} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	100m	100k
1	16	139	39,0	1,56
2	32	151	42,4	0,976
4	64	167	46,9	0,647
8	128	189	53,1	0,470

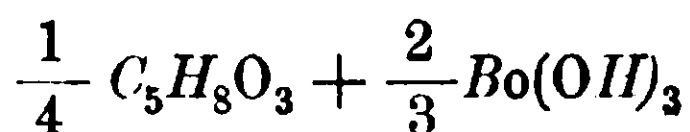
(1) Zeit. III, 194.

Acido levulinico.

$$CH_3 . CO—CH_2—CH_2—CO_2H \quad \mu\infty = 352 .$$

Il preparato misurato venne ottenuto distillando nel vuoto un bel prodotto cristallizzato di Trommsdorff.

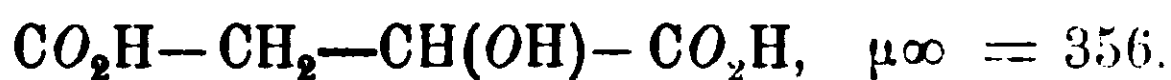
v	μ_v	$100m$	$100k$
4	3,28	0,932	0,00219
8	4,84	1,37	0,00238
16	6,94	1,97	0,00247
32	9,84	2,80	0,00252
64	13,7	3,89	0,00246
128	19,2	5,46	0,00246

$$\frac{1}{4} C_5H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	4	3,05	0,866	0,00189
2	8	4,65	1,32	0,00220
4	16	6,81	1,93	0,00239
8	32	9,68	2,75	0,00243
16	64	13,7	3,89	0,00246
32	128	19,1	5,43	0,00243

Ostwald ha trovato (1), quale media dei valori di 100k per l' acido levulinico per le diluizioni comprese fra $v = 16$ e $v = 1024$, la cifra $100k = 0,00255$, colla quale sono in accordo anche i risultati da me ottenuti. L' aggiunta di acido borico non produce nessun aumento nella conducibilità, si osserva invece una leggera diminuzione nei primi termini della serie, dovuta come in tutti i casi analoghi alla presenza di una quantità molto considerevole di acido borico non conduttore.

(1) Zeit. III, 193.

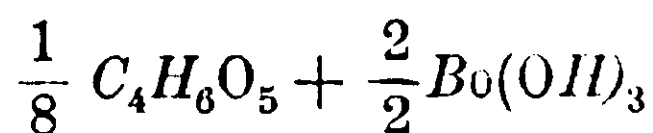
Acido malico.

$$CO_2H-CH_2-CH(OH)-CO_2H, \quad \mu\infty = 356.$$

L' acido malico che si trova in commercio è ordinariamente assai impuro e non è così semplice ottenerne un preparato adatto allo studio della conducibilità elettrica. Devo alla cortesia del chiarissimo Sig. Prof. Paternò un campione di acido malico abbastanza puro, e che diede in soluzioni acquose il seguente risultato; le soluzioni furono titolate con acqua di barite :

v	μv	$100m$	$100k$
8	19,1	5,36	0,0377
16	26,4	7,42	0,0372
32	37,1	10,4	0,0376

Ostwald (1) ha trovato il valore, probabilmente più esatto, di $100k = 0,0395$.

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{8} C_4H_6O_5 + \frac{2}{2} Bo(OH)_3$$

V	v	μv	$100m$	$100k$
1	8	53,6	15,0	0,333
2	16	49,7	13,9	0,141
4	32	50,6	14,2	0,0733

Acido idrochelidonico.

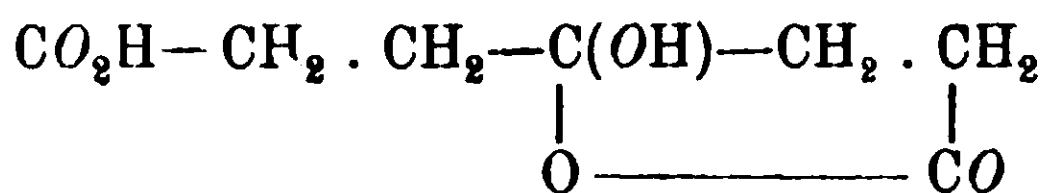
$$CO_2H-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CH_2-CO_2H$$

$$\mu\infty = 352.$$

L'acido idrochelidonico, o acetondiacetico, adoperato, fus. 143° lo devo alla spontanea cortesia del chiarissimo Sig. Prof. J. Vol-

(1) Zeitsch. III, 370.

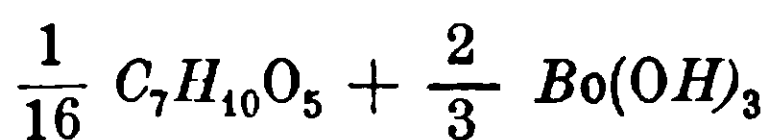
hard il quale lo ha ottenuto per saponificazione del suo dilattone che si ha nel riscaldamento dell' acido succinico ([1]). A questa sostanza Bredt ([2]) attribuì la formola di un ossilattone

$$CO_2H-CH_2\,.\,CH_2-\underset{|}{C}(OH)-CH_2\,.\,\underset{|}{CH_2}$$
$$O\text{———————}CO$$

mentre con più ragione il Volhard lo riguarda come un acido chetonico.

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	9,28	2,63	0,00445
32	13,2	3,74	0,00455
64	18,6	5,28	0,00460
128	26,0	7,38	0,00459
256	36,1	10,2	0,00437
512	50,0	14,2	0,00458

Assumendo il valore medio $100k = 0{,}00455$, e comparando l'acido idrochelidonico coll' acido levulinico, si osserva che il suo coefficiente di affinità è quasi due volte maggiore.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento di conducibilità, ma la consueta piccola diminuzione sopratutto nelle soluzioni più concentrate :

$$\frac{1}{16}\,C_7H_{10}O_5 + \frac{2}{3}\,Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	8,59	2,44	0,00382
2	32	12,7	3,61	0,00421
4	64	18,2	5,17	0,00440
8	128	25,7	7,30	0,00449
16	256	35,8	10,2	0,00450
32	512	49,4	14,0	0,00448

([1]) Liebig's Annalen **253**, 210.
([2]) Liebig's Annalen **256**, 319.

Acido cineolico $C_{10}H_{16}O_5$

$$\mu\infty = 350\ .$$

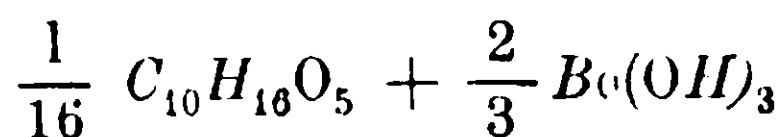
Questo acido si produce nella ossidazione del cineolo con permangato potassico ([1]). Io devo il preparato alla cortesia del Dott. F. Heusler assistente presso l'Istituto chimico della Università in Göttingen. La sostanza venne da me ulteriormente purificata per cristallizzazioni dell'acqua, e le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	14,5	4,14	0,0112
32	20,6	5,89	0,0115
64	29,0	8,28	0,0117
128	40,5	11,6	0,0119
256	55,7	15,9	0,0118
512	75,7	21,6	0,0116
1024	102	29,1	0,0117

$$100k = 0{,}0117.$$

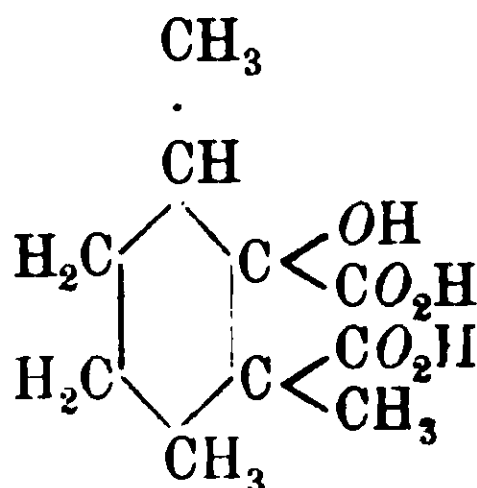
L' acido cineolico è dunque assai più forte dell' acido canforico.

Aggiungendo acido borico non si osservò aumento nella conducibilità :

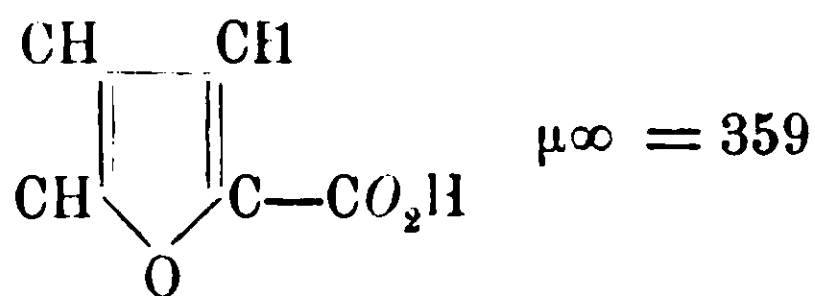
$$\frac{1}{16}\ C_{10}H_{16}O_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	13,5	3,86	0,0966
2	32	20,0	5,72	0,0108
4	64	28,7	8,20	0,0114
8	128	40,4	11,5	0,0118
16	256	55,6	15,0	0,0117

([1]) Wallach e Gildemeister, Liebig's Ann. **246**, 268.

Recentemente J. Norman Collie (¹) ha proposto per l'acido cineolico la formola di struttura seguente:

$$
\begin{array}{c}
CH_3 \\
\cdot \\
CH \\
H_2C \quad\quad C<^{OH}_{CO_2H} \\
H_2C \quad\quad C<^{CO_2H}_{CH_3} \\
CH_3
\end{array}
$$

colla quale non sarebbero in accordo i risultati generali contenuti in questa Memoria.

Acido piromucico.

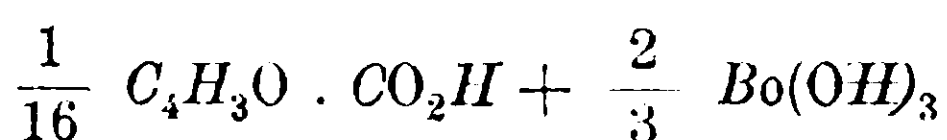
$$
\begin{array}{c}
CH = CH \\
CH \quad C-CO_2H \\
O
\end{array}
\qquad \mu\infty = 359
$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per lenta sublimazione. Fondeva nettamente a 132-132°,5. Le soluzioni vennero determinate pesando l'acido anidro.

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	36,5	10,2	0,0715
32	50,9	14,2	0,0731
64	69,5	19,4	0,0729
128	93,4	26,0	0,0714
216	123	34,2	0,0695
512	158	44,0	0,0675

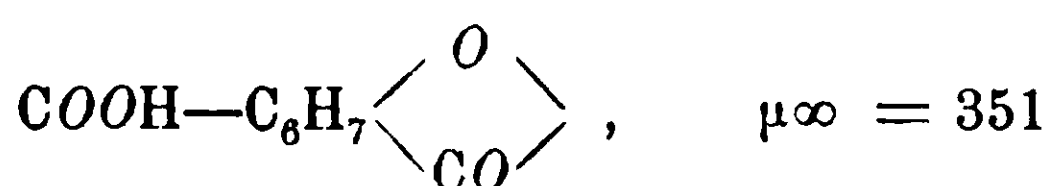
Ostwald (²) ha trovato il valore medio $100k = 0,0707$.

(¹) Berl. Ber. XXV, 1117.
(²) Zeit. III, 385.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento di conducibilità:

$$\frac{1}{16}\ C_4H_3O\ .\ CO_2H + \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	32,3	9,00	0,0556
2	32	48,0	13,4	0,0645
4	64	67,3	18,7	0,0676
8	128	92,1	25,7	0,0691
16	256	123	34,2	0,0695
32	512	158	41,0	0,0675

Acido isodeidroacetico.

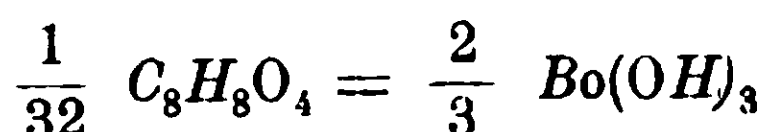
$$COOH—C_6H_7\langle{}^{O}_{CO}\rangle\ , \qquad \mu\infty = 351$$

Questo acido è stato ottenuto per la prima volta col mezzo dell'etere acetoacetico (1). Devo alla gentilezza del ch.mo Sig. Prof. Hantzsch una piccola quantità di questa sostanza, che venne da me ancora una volta cristallizzata dall'acqua. Fondeva a 155^0. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina. Come si vede dalle seguenti misure, l' acido isodeidroacetico è un acido relativamente forte; il campione da me esaminato non era purissimo giacchè gli ultimi valori di $100k$ sono troppo piccoli.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	119	33,9	0,544
64	155	44,2	0,546
128	194	55,3	0,535
256	233	66,4	0,513
512	266	76,1	0,473
1024	290	82,6	0,389

$$100k = 0,546\ .$$

(1) Hantzsch, Liebig's Annalen **222**, 9.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità:

$$\frac{1}{32}\ C_8H_8O_4 = \frac{2}{3}\ Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	103	29,4	0,383
2	64	145	41,3	0,453
4	128	190	54,1	0,500
8	256	230	65,5	0,486

Acido ossideidroacetico

$$C_8H_8O_5\ .$$

Questa sostanza venne ottenuta per la prima volta da Perkin ([1]); la sua costituzione non è ancora stabilita ([2]). Il campione mi venne parimenti inviato dal prof. Hantzsch; per l'acido ossideidroacetico ho constatato un *aumento* di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido mesossalico

$$CO_2H—C(OH)_2—CO_2H\ .$$

Io ho preparato una piccola quantità di acido mesossalico col mezzo dell'allossanato baritico. Senza riportare cifre mi limito ad accennare che per aggiunta di acido borico si osservò per questa sostanza un *aumento* nella conducibilità.

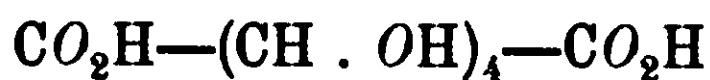
Acido tartronico

$$CO_2H—CO(OH)—CO_2H\ .$$

Anche per l'acido tartronico si osservò mediante l' aggiunta di acido borico un *aumento* nella conducibilità.

([1]) Beilstein Hand. d. Ch. II, 1223.
([2]) Vedi Feist nei Berl. Berichte XXV, 316.

Acido mucico

$$CO_2H—(CH \,.\, OH)_4—CO_2H$$

$$\mu\infty = 352.$$

Venne esaminato un preparato di Kahlbaum purificato per cristallizzazione dall' acqua bollente. Le soluzioni vennero stabilite pesando l'acido seccato a 105°.

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	62,9	17,9	0,0608
128	85,0	24,1	0,0597
256	113	32,1	0,0592
512	148	42,0	0,0594
1024	190	54,0	0,0618

$$100k = 0,0600.$$

Lo stesso preparato cristallizzato ancora una volta dall' acqua bollente fondeva decomponendosi a 213°,5, e diede i seguenti risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
60	62,2	17,7	0,0633
120	84,2	23,9	0,0626
240	112	31,8	0,0617
480	146	41,5	0,0612
960	186	52,8	0,0616

$$100k = 0,0615.$$

Le determinazioni di conducibilità dell' acido mucico fatte da me stanno in disaccordo con quelle portate dall' Ostwald nel suo Lehrbuch d. allg. Chemie [1], secondo le quali l'acido mucico avrebbe una conducibilità assai inferiore a quella da me trovata [2]. Senza

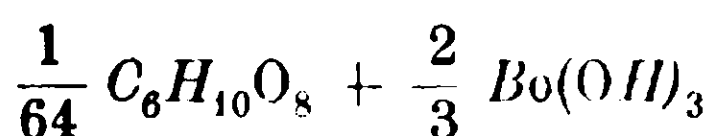
(1) II, 868.

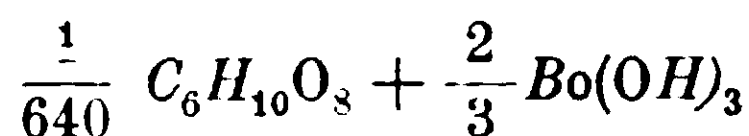
(2) Per $v = 64$, $\mu_v = 88,8$.

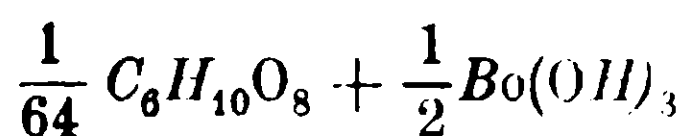
dubbio è questo uno di quegli acidi per i quali il chiarissimo Prof. desiderava venga fatta una revisione (1).

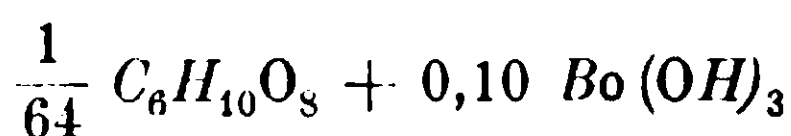
Come si vede l' acido mucico ha una conducibilità elettrica di poco inferiore a quella dell'acido piromucico.

Aggiungendo acido borico ed impiegando il secondo preparato più puro si osservò un *aumento* nella conducibilità, e si ottennero i seguenti risultati :

$$\frac{1}{64} C_6H_{10}O_8 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	128	36,4	0,325
2	128	133	37,8	0,179
4	256	146	41,5	0,115

$$\frac{1}{640} C_6H_{10}O_8 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	640	252	71,6	0,282
2	1280	273	77,5	0,209

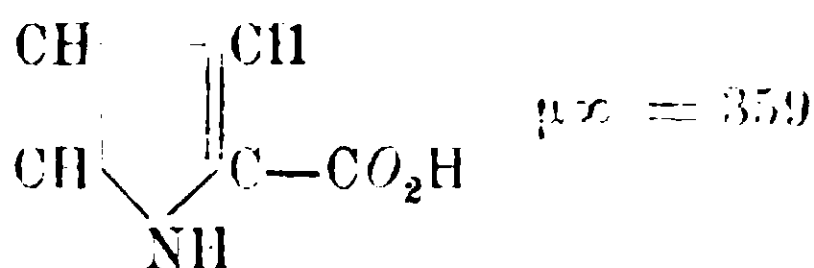
$$\frac{1}{64} C_6H_{10}O_8 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	122	34,6	0,286
2	128	126	35,8	0,156
4	256	140	39,8	0,103
8	512	165	46,8	0,0806
16	1024	197	56,0	0,0697

$$\frac{1}{64} C_6H_{10}O_8 + 0,10\ Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	87,7	24,9	0,129
2	128	101	28,7	0,0902
4	256	124	35,2	0,0747
8	512	156	44,3	0,0688
16	1024	195	55,4	0,0672

Come si vede osservando i valori di $100k$ per le differenti soluzioni, anche per l'acido mucico, come per tutti gli ossiacidi che danno aumento nella conducibilità, l' aumento è tanto maggiore quanto maggiore è la quantità di acido borico contenuta in uno stesso volume di soluzione.

Acido carbopirrolico

```
CH ——— CH
||      ||
CH      C—CO2H
  \    /
    NH
```

$\mu_\infty = 359$

Allo scopo di studiare il comportamento dell'acido carbopirrolico

(1) Zeit. II, 280.

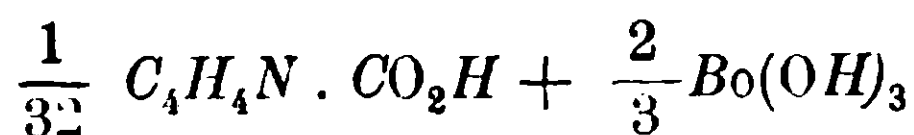
rispetto all'acido borico, io ho esaminato direttamente un campione assai bianco da me purificato tre anni addietro, e mantenuto per tutto questo tempo in un tubo chiuso alla lampada.

L'acido carbopirrolico purissimo è stato misurato per la prima volta dal Dott. Angeli [1] il quale ha trovato per la costante di dissociazione il valore $100k = 0{,}00403$. Come si vede dalle misure seguenti, il campione di acido carbopirrolico da me esaminato, malgrado il lungo tempo trascorso, ha dato numeri abbastanza vicini a quelli trovati dal Dott. Angeli con un campione più puro.

Le soluzioni vennero titolate pesando l'acido secco.

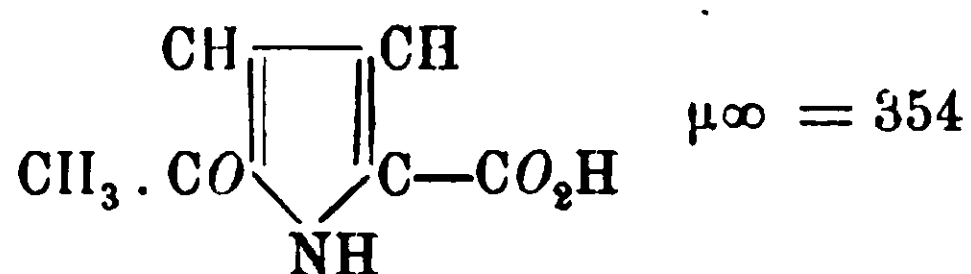
v	μv	$100m$	$100k$
32	12,1	3,37	0,00368
64	16,9	4,71	0,00363
128	23,9	6,66	0,00372
256	33,2	9,25	0,00368
512	45,4	12,6	0,00358

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità:

$$\frac{1}{32}\ C_4H_4N\,.\,CO_2H + \frac{2}{3}Bo(OH)_3$$

V	v	μv	$100m$	$100k$
1	32	11,1	3,09	0,00308
2	64	16,2	4,51	0,00333
4	128	23,3	6,49	0,00351
8	256	32,7	9,11	0,00356
16	512	45,2	12,6	0,00355

[1] Vedi Rendiconti della R. Accademia dei Lincei 1892, Vol. I, 1° Sem., pag. 161.

Acido acetilcarbopirrolico

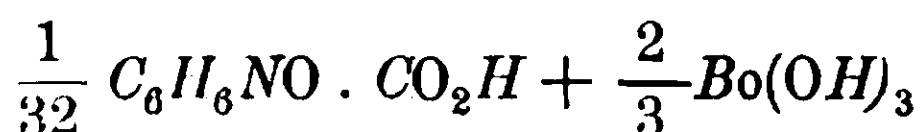
$$\begin{array}{c} CH \text{———} CH \\ \| \qquad \| \\ CH_3 . CO \diagdown \quad \diagup C—CO_2H \\ NH \end{array} \qquad \mu\infty = 354$$

Devo il preparato esaminato alla cortesia del chiarissimo Prof. Ciamician. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	31,8	8,98	0,0277
64	44,8	12,7	0,0288
128	62,1	17,5	0,0290
256	84,5	23,9	0,0293
512	111,0	31,4	0,0281

$$100k = 0,0290 .$$

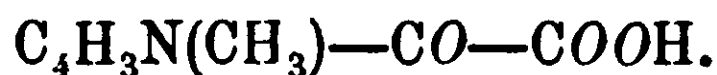
Il Dott. Angeli il quale ha misurato per la prima volta [1] la conducibilità elettrica dell'acido acetilcarbopirrolico, ha trovato, in accordo coi miei risultati, il valore $100k = 0,0305$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità.

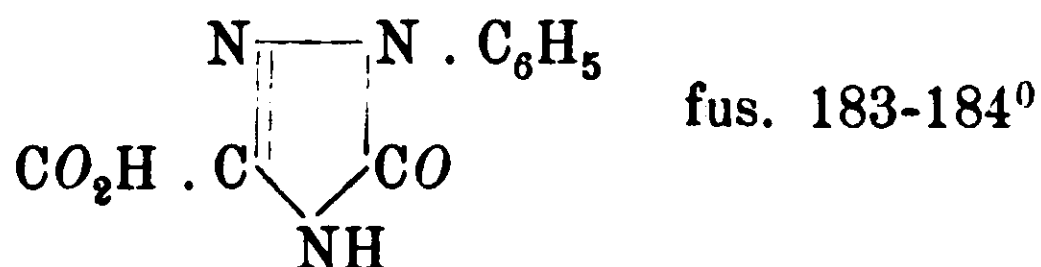
$$\frac{1}{32} C_6H_6NO . CO_2H + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	28,6	8,08	0,0222
2	64	42,2	11,9	0,0252
4	128	60,1	17,0	0,0270
8	256	82,4	23,3	0,0276
16	512	110	31,1	6,0274

[1] Ibid., pag. 163.

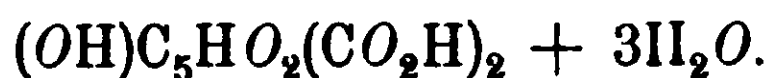
Acido n-metil-α-pirrilgliossilico

$$C_4H_3N(CH_3)—CO—COOH.$$

Sebbene io mi sia servito di un campione di acido purificato per cristallizzazione del benzolo, e fus. esattamente a 142°,5, non posso tuttavia pubblicare i risultati ottenuti, perchè il preparato, che io possedeva in assai piccola quantità, non era ancora sufficientemente puro da permettere uno studio di conducibilità elettrica. Questa sostanza è un acido molto forte [1], e particolarmente per gli acidi forti, piccolissime tracce di impurezza producono un rapido descrescere nella costante di dissociazione. Dalle mie misure risulta però con sicurezza che l'acido n-metil-α-pirrilgliossilico si comporta esattamente, rispetto all'acido borico, come gli acidi i quali non offrono aumento nella conducibilità.

Acido fenilcarbopirrodiazolico

```
        N———N . C6H5
        ‖   |                fus. 183-184°
CO2H . C\  /CO
          NH
```

Questo acido mi venne favorito dal Dott. Andreocci. È un acido forte, poco solubile nell'acqua, e si comporta anch'esso rispetto all'acido borico come quegli acidi che non danno aumento nella conducibilità.

Acido meconico

$$(OH)C_5HO_2(CO_2H)_2 + 3H_2O.$$

Devo alla cortesia del Sig. Prof. Paternò un bel preparato di acido meconico cristallizzato in fogliette madreperlacee. Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido idrato. I risultati ottenuti dallo

[1] $100k = 2,7$. Vedi A. Angeli ibid., pag. 162.

studio della conducibilità elettrica delle soluzioni furono i seguenti:

v	μ_v	v	μ_v
32	413	256	594
64	471	512	635
128	542	1024	660

Come si vede, dall' esame dei valori di μ_v, l' acido meconico è uno di quegli acidi bibasici i quali sono nelle soluzioni acquose dissociati in un numero di joni superiore a due. La formola quindi $k = \frac{m^2}{(1 - m)v}$ non è ad esso applicabile. L'Ostwald nel suo Lehrbuch der allg. Chemie ([1]) porta la seguente serie di valori per la conducibilità dell'acido meconico :

v	μ_v	v	μ_v
32	434	256	602
64	485	512	650
128	543	1024	694

e questi valori di μ_v sono alquanto superiori a quelli ottenuti da me. Io ho perciò cristallizzato ancora il preparato dall' acqua, riscaldata a soli 80^0, seccando poi l' acido meconico sul cloruro di calcio. Pesando, come prima, l'acido idrato secco, ho ottenuto risultati, entro il limite degli errori, identici a quelli già da me riportati :

v	μ_v	v	μ_v
32	413	512	635
64	477	1024	664
128	544	2048	670
256	596		

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento, ma invece la consueta diminuzione nella conducibilità.

([1]) II, 883.

v	μ_v	v	μ_v
32	378	256	586
64	455	512	630
128	530		

Acido $C_6H_5Cl_3O_4$ (1)

$$\mu\infty = 352.$$

Devo pure alla gentilezza del Prof. A. Hantzsch una certa quantità del sale ammonico, più stabile, di questo acido che si forma per azione del cloro sul fenolo in soluzione alcalina. Sebbene la costituzione di questa sostanza non sia ancora del tutto accertata, tuttavia essa contiene senza dubbio il gruppo

```
      C(OH)—CO2H
     /\
    /  \CCl2
    \__/
```

nella molecola pentametilenica.

Il sale ammonico venne replicatamente cristallizzato dall'acqua, e venne poscia trattato in soluzione acquosa con un eccesso di acido solforico diluito estraendo con etere. Ho cristallizzato finalmente l'acido dall'acqua, e venne seccato sopra l'acido solforico.

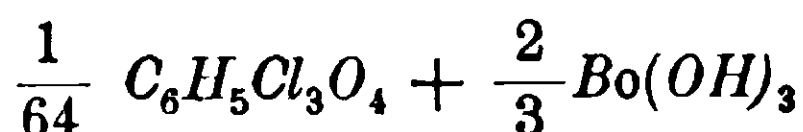
Come si vede dal decrescere dei valori 100k sotto segnati, il campione (fus. 177^0 con decomposizione) dell' acido $C_6H_5Cl_3O_4$ da me esaminato non era ancora perfettamente puro. È, come era da aspettarsi, un acido forte.

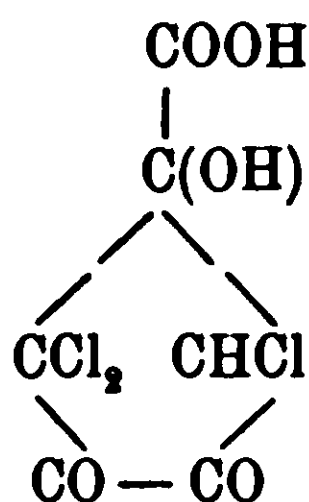
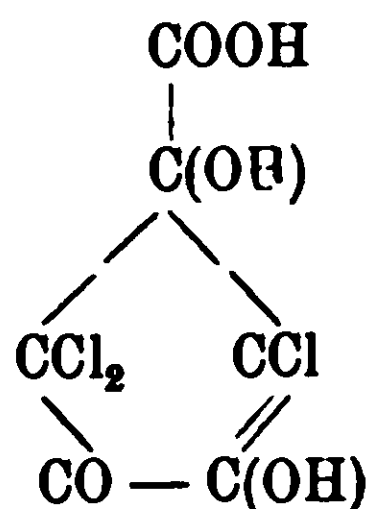
v	μ_v	100m	100k
64	183	52,0	0,879
128	224	63,6	0,869
256	259	73,6	0,777
512	288	81,8	0,719

$$100k = 0,88\ .$$

(1) Hantzsch, Berichte XX, 2782.

Aggiungendo acido borico si ebbe, adoperando lo stesso preparato un sensibile *aumento* nella conducibilità:

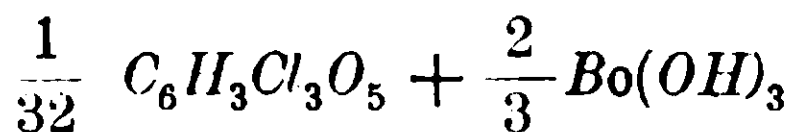
$$\frac{1}{64} C_6H_5Cl_3O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	228	64,8	1,85
2	128	246	69,8	1,26
4	256	264	75,0	0,878

Acido triclorodichetopentametilenossicarbonico [1]

Devo egualmente al Prof. A. Hantzsch un preparato di questo acido il quale diede i seguenti risultati:

v	μ_v	v	μ_v
32	258	128	312
64	289	256	327

Da questi numeri non si può con sicurezza dedurre un valore esatto per la costante $100k$. Come si vede però l'acido misurato è, fra gli acidi organici, uno dei più forti, il suo coefficiente di affinità ha un valore prossimo a $100k = 6,0$.

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati:

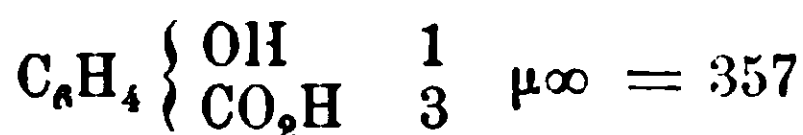
$$\frac{1}{32} C_6H_3Cl_3O_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	V	v	μ_v
1	32	257	4	128	310
2	64	288	8	256	325

[1] Berl. Berichte XXI, 2432.

Comparando i valori di μ_v di questo quadro con quelli delle corrispondenti soluzioni nel quadro precedente, si vede che l'acido borico non produce propriamente un aumento nella conducibilità; però si osserva che l' acido $C_3H_3Cl_3O_5$ si comporta assai diversamente dagli acidi che non danno aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, giacchè i valori corrispondenti di μ_v nei due quadri precedenti, sono nel limite degli errori identici.

Se si deve dunque ammettere, ciò che fino ad ora io ho sempre constatato, che l'aggiunta di acido borico per se sola, quando non avvengano azioni chimiche, mentre aumenta la viscosità delle soluzioni, diminuisca anche la conducibilità degli acidi disciolti; si è tratti anche a ritenere che fra l'acido borieo e l'acido $C_6H_3Cl_3O_5$, abbia luogo in soluzione acquosa un'azione, paragonabile a quelle, che hanno luogo, fra l'acido borico e quegli ossiacidi, che presentano l'aumento nella conducibilità. Solamente in questo caso l' azione ha luogo forse fra un numero piccolo di molecole, ed inoltre la grande conducibilità dell'acido $C_6H_3Cl_3O_5$, può mascherare quell'aumento che diversamente si avvertirebbe.

Acido metaossibenzoico

$$C_6H_4 \begin{cases} OH & 1 \\ CO_2H & 3 \end{cases} \quad \mu\infty = 357$$

I differenti preparati di acido metaossibenzoico da me ritirati dal commercio erano assai impuri; non si poteva da essi convenientemente ricavare un preparato atto allo studio della conducibilità. La casa Trommsdorff, dietro mio speciale invito, mi fornì una piccola quantità di acido metaossibenzoico esattamente fondente a 200°. La sostanza venne da me nuovamente cristallizzata dall'acqua bollente e seccata a 100°. Le soluzioni vennero preparate pesando la quantità calcolata di acido metaossibenzoico.

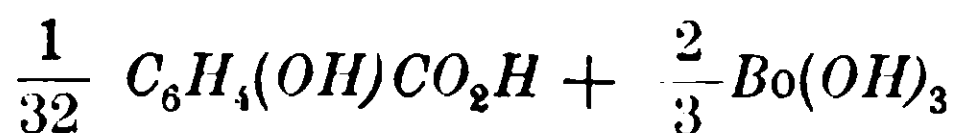
v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17,0	4,75	0,00740
64	24,1	6,74	0,00760
128	33,6	9,40	0,00762
256	46,1	12,9	0,00746
512	62,7	17,55	0,00729
1024	83,8	23,46	0,00702

Lo stesso preparato nuovamente cristallizzato dall' acqua bollente fondeva ancora esattamente a 200°, e diede i seguenti risultati :

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17,0	4,75	0,00740
64	24,0	6,72	0,00756
128	33,7	9,44	0,00770
256	46,6	13,0	0,00764
512	63,7	17,8	0,00753
1024	85,9	24,1	0,00744

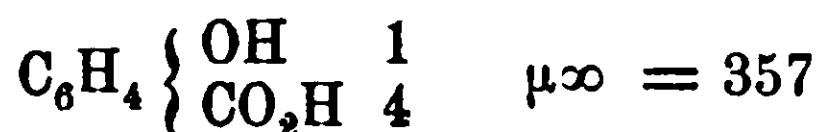
$$100k = 0,00760\ .$$

Ostwald ha trovato per l' acido metaossibenzoico [1] il valore alquanto maggiore $100k = 0,00867$; quale dei due valori si avvicini di più al vero io non lo posso decidere, tanto più non avendo l'Ostwald riportato il punto di fusione dell'acidc da lui misurato. In ogni caso, anche in vista della differenza relativamente piccola, io ho creduto per lo scopo mio di potermi servire del preparato ottenuto, lasciando impregiudicata la questione se l' uno o l' altro dei valori di $100k$ sia più vicino al vero. Aggiungendo acido borico non si osservò aumento di conducibilità ma invece la consueta diminuzione, sensibile solamente nelle soluzioni concentrate :

$$\frac{1}{32}\ C_6H_4(OH)CO_2H + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	15,2	4,25	0,00591
2	64	22,9	6,41	0,00685
4	128	32,8	9,18	0,00726
8	256	45,9	12,8	0,00740
16	512	63,0	17,6	0,00737
32	1024	85,9	24,1	0,00744

[1] Zeit. f. Pys. Chem. III, 247.

Acido paraossibenzoico

$$C_6H_4 \begin{cases} OH & 1 \\ CO_2H & 4 \end{cases} \quad \mu\infty = 357$$

Venne purificato un prodotto di Kahlbaum, lavandolo prima con cloroformio e cristallizzando poi parecchie volte successive dall'acqua bollente. Fondeva costante a 213^0, e diedo all' analisi numeri concordanti colla formola $C_7H_6O_3$.

Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

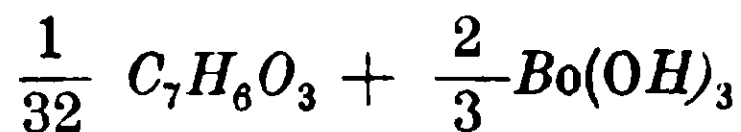
v	μ_v	$100m$	$100k$
32	10,2	2,86	0,00263
64	14,6	4,09	0,00272
128	20,5	5,74	0,00273
256	28,4	7,95	0,00268
512	39,3	11,0	0,00265
1024	53,6	15,0	0,00259

$$100k = 0,00268 \ .$$

Lo stesso preparato cristallizzato ancora due volte nell' acqua bollente diede gli identici risultati.

L'Ostwald ([1]) ha trovato per il coefficiente di affinità dell'acido paraossibenzoico il valore medio $100k = 0,00286$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità.

$$\frac{1}{32}\ C_7H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	9,34	2,61	0,00219
2	64	13,8	3,86	0,00242
4	128	19,9	5,57	0,00256
8	256	28,0	7,84	0,00260
16	512	38,6	10,8	0,00256

([1]) Zeit. f. Phys. Chem. III, 247.

Acido o-nitrosalicilico

$$C_6H_3(CO_2H)(OH)(NO_2) = 1 : 2 : 3$$

$$\mu\infty = 355 \quad .$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Schucbardt, e cristallizzando ripetutamente dall'acqua bollonte; il preparato anidro, seccato a 100-110° fondeva nettamente a 146°. Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
128	260	73,2	1,57
256	293	82,5	1,52
512	315	88,7	1,36

$$100k = 1,52 \, .$$

Questa costante concorda con quella trovata dall' Ostwald $100k = 1,57$, nelle più recenti determinazioni (1). Aggiungendo acido borico si osservò un *aumento* nella conducibilità.

$\frac{1}{128} C_7H_5NO_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	274	76,9	2,00
2	256	297	83,6	1,67
4	512	316	89,0	1,41

$\frac{1}{128} C_7H_5NO_5 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	272	76,6	1,96
2	256	296	83,4	1,63
4	512	316	89,0	1,41

L'aumento è relativamente piccolo, e questo si comprende osservando che l'acido nitrosalicilico è di per se un acido molto forte.

Acido p-nitrosalicilico

$$CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$$

$$\mu\infty = 355 \quad .$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Schuchardt per suc-

(1) Zeits. f. Phys. Ch. III, 260; Vedi le prime determinazioni ibid. I, 62.

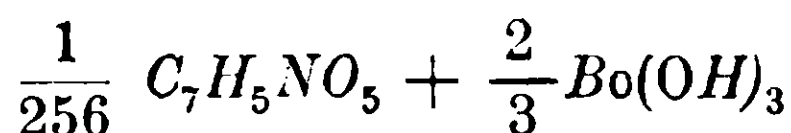
cessive cristallizzazioni dall'acqua bollente. L'acido seccato a 110⁰ fondeva nettamente a 228-228⁰,5.

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	261	78,5	0,797
512	295	83,1	0,798
1024	316	89,0	0,704

$$100k = 0,797 \ .$$

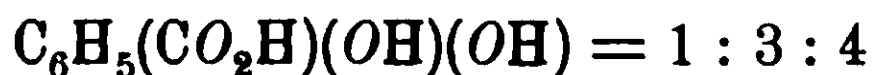
Questi valori concordano meglio colle prime misure pubblicate dall'Ostwald nello Zeitschrift für Physik. Chemie, Vol. I, pag. 62, anzichè collo ultime ([1]), per le quali l'a. trova il valore alquanto maggiore : $100k = 0,89$.

Aggiungendo acido borico si ottenne un *aumento* nella conducibilità :

$$\frac{1}{256} C_7H_5NO_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$
1	256	286	80,5
2	512	330	92,9
4	1024	335	94,3

Anche dunque per l'acido p-nitrosalicilico, in parte per la medesima ragione, l' aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico è senza confronto più piccolo di quello che si osserva per l'acido salicilico ([2]).

Acido protocatechico

$$C_6H_5(CO_2H)(OH)(OH) = 1 : 3 : 4$$

$$\mu\infty = 356 \ .$$

Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per

([1]) Vedi lo stesso Zeit. III, 260.

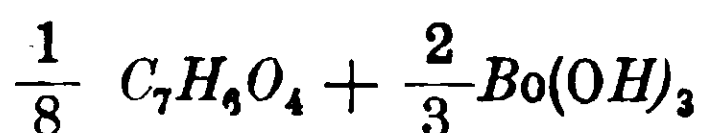
([2]) Vedi la mia prima Momoria in questa Gazz. chim. XXI, Vol. II.

successive cristallizzazioni dall' acqua bollente. Fondeva costantemente a 199°. Le soluzioni vennero preparate pesando l'acido secco.

v	μ_v	$100m$	$100k$
8	4,74	1,33	0,00224
16	7,30	2,05	0,00268
32	10,6	2,98	0,00286
64	15,2	4,27	0,00297
128	21,6	6,06	0,00305
256	30,2	8,48	0,00307
512	43,0	12,1	0,00345

Come si vede i valori di $100k$ vanno col crescere della diluizione lentamente aumentando. L' Ostwald il quale ha osservato per la prima volta questa anomalia nell' acido protocatechico ([1]), nota che essa potrebbe spiegarsi ammettendo nelle soluzioni più concentrate degli aggruppamenti molecolari $(C_7H_6O_4)_n$. A me è sembrato che si debba ammettere che l' aumento di conducibilità sia dovuto almeno in parte all' azione degli elettrodi; nelle mie soluzioni io ho infatti osservato un rapido imbrunimento, e, ripetendo le misure dopo un certo intervallo di tempo, anche un conseguente aumento nella conducibilità. A prescindere però da questo, le misure mie e quelle dell'Ostwald vanno bene d' accordo fra di loro. Ostwald accetta come valore più probabile del coefficiente di affinità dell'acido protocatechico il valore $100k = 0,0033$.

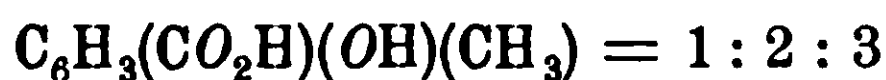
Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{8}\ C_7H_6O_4 + \frac{2}{3}Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	8	6,44	1,81	0,00417
2	16	8,08	2,27	0,00329
4	32	11,2	3,15	0,00320
8	64	15,6	4,38	0,00314
16	128	21,7	6,09	0,00309
32	256	30,4	8,53	0,00311
64	512	42,8	12,0	0,00319

([1]) Zeit. f. Phys. Ch. III, 250.

Se si paragona l' acido protocatechico agli ossiacidi egualmente conduttori e che danno pure aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico, si osserva che per l' acido protocatechico questo aumento è relativamente molto piccolo.

Acido orto-cresotinico

$$C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3) = 1:2:3$$

$$\mu\infty = 354 \quad .$$

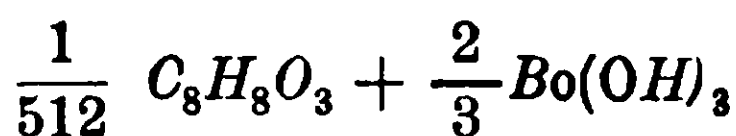
Venne ottenuto purificando per successive cristallizzazioni dall'acqua bollente un preparato di Trommsdorff. Fondeva costantemente a 166-167°, e le sue soluzioni acquose trattate con cloruro ferrico davano origine ad una colorazione violetta. È una sostanza, a freddo, poco solubile nell'acqua :

v	μ_v	$100m$	$100k$
512	178	50,2	0,0988
1024	218	61,6	0,0966

$$100k = 0,988 \quad .$$

Come si vede, l'acido ortocresotinico, che è un *omologo* dell'acido salicilico, può anche per rapporto alla conducibilità elettrica venire paragonato a questo, pel quale si ha un coefficiente di affinità eguale a $100k = 0,102$ (1).

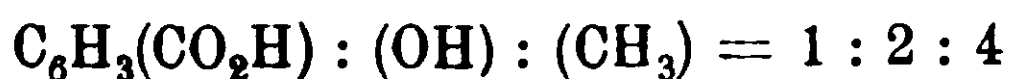
Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$$\frac{1}{512}\, C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	253	71,5	0,351
2	1024	271	76,6	0,245

(1) Ostwald, Zeit. f. Phys. Ch. III, 247; e Magnanini, Gazzetta chimica XXI Vol. II.

Sebbene io non abbia misurato per l'acido salicilico in presenza di acido borico una soluzione corrispondente a questa misurata per l'acido ortocresotinico, si può però dall'esame attento dei valori ottenuti (1), dedurre che per entrambi gli acidi l' aumento è dello stesso ordine di grandezza.

Acido meta-cresotinico

$$C_6H_3(CO_2H) : (OH) : (CH_3) = 1 : 2 : 4$$

$$\mu\infty = 354 \ .$$

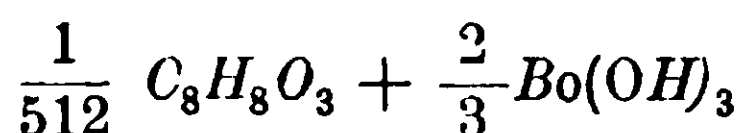
Ottenuto cristallizzando prima dall' alcool diluito, e poi successivamente per diverse volte dall' acqua, un preparato di Trommsdorff.

Fondeva costantemente a 177°. Le soluzioni, come per gli altri acidi cresotinici, vennero preparate pesando l'acido secco:

v	μ_v	$100m$	$100k$
512	162	45,7	0,0754
1024	202	57,0	0,0738

$$100k = 0{,}0754 \ .$$

Aggiungendo acido borico si ebbe il seguente risultato:

$$\frac{1}{512}\ C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	259	73,2	0,391
2	1024	273	77,1	0,254

Come si vede in questo caso l'*aumento* è dello stesso ordine di grandezza di quello osservato per l' acido ortocresotinico, è però alquanto maggiore, forse perchè l'acido metacresotinico è alquanto più debole.

(1) Vedi anche la mia memoria in questa Gazz. chim. XXI, Vol. II.

Acido para-cresotinico

$$C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3) = 1:2:5$$

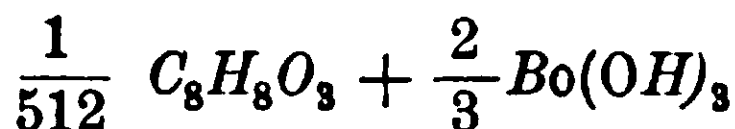
$$\mu\infty = 354 \ .$$

Anche questo isomero venne ottenuto cristallizzando quattro o cinque volte dall'acqua bollente un preparato di Trommsdorff. Fondeva costantemente a 151°.

v	μ_v	$100m$	$100k$
512	172	48,6	0,0896
1024	212	59,6	0,0873

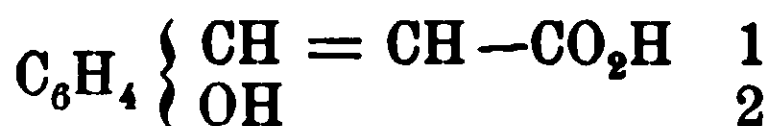
$$100k = 0{,}089 \ .$$

Come si vede il suo coefficiente di affinità sta fra quello dei due isomeri precedenti.

$$\frac{1}{512}\ C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	261	73,7	0,403
2	1024	275	77,6	0,263

L'*aumento* è dello stosso ordine di grandezza di quello osservato per l'acido metacresotinico.

Acido orto-cumarico

$$C_6H_4 \begin{cases} CH = CH-CO_2H & 1 \\ OH & 2 \end{cases}$$

$$\mu\infty = 352 \ .$$

Venne da me preparato saponificando, secondo il metodo di Ebert [1] la cumarina con alcoolato sodico. Dopo parecchie cristallizzazioni dall'acqua bollente il preparato fondeva costantemente a

[1] Liebig's Annalen **226**, 351.

208°,5. Preparando le soluzioni colle quantità necessarie, pesate, di acido seccato a 100°, si ebbero questi risultati :

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	26,8	7,61	0,00244
512	37,4	10,6	0,00245
1024	51,7	14,7	0,00247

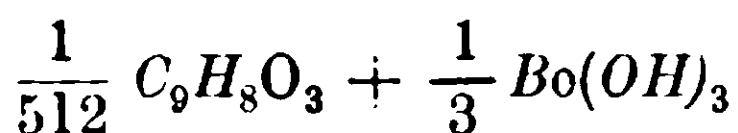
$$100k = 0{,}00245 \; .$$

Lo stesso preparato cristallizzato ancora due volte dall' acqua bollente diede gli stessi risultati :

v	μ_v	$100m$	$100k$
256	27,0	7,67	0,00249
512	37,7	10,7	0,00250
1024	52,4	14,9	0,00255

$$100k = 0{,}00250 \; .$$

Questi valori sono abbastanza in accordo colla cifra $100k$=0,00214 trovata dall'Ostwald (¹).

$$\frac{1}{512}\, C_9H_8O_3 + \frac{1}{3}\, Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	512	38,1	10,8	0,00256
2	1024	52,8	15,0	0,00259

Che coll'acido borico non si ottenga la consueta diminuzione di conducibilità, deve ascriversi probabilmente al fatto che l' acido ortocumarico, alle diluizioni sperimentate, ha una conducibilità elettrica λ molto piccola, di fronte alla quale la conducibilità propria all'acido borico non si può più trascurare.

(¹) Zeitsch. III, 277.

Acido ippurico

$$CH_2(NH . CO . C_6H_5)CO_2H$$

$$\mu\infty = 350 .$$

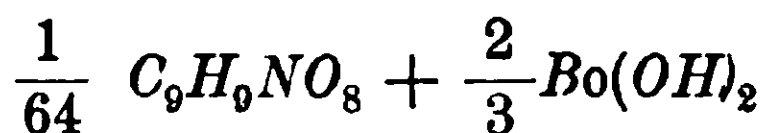
Venne ottenuto purificando un preparato di Trommsdorff per successive cristallizzazioni dall' acqua bollente. Le soluzioni venne10 titolate con acqua di barite servendomi della fenolftaleina quale indicatore.

v	μv	$100m$	$100k$
64	38,6	11,0	0,0212
128	53,6	15,3	0,0216
256	73,4	21,0	0,9218
512	98,4	28,1	0,0215

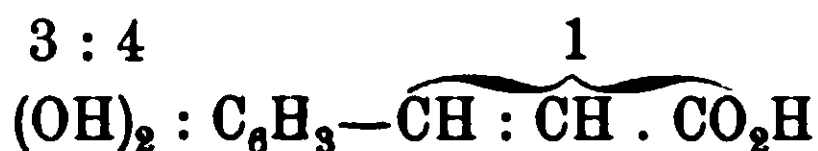
$$100k = 0,0216 .$$

Ostwald (1) ha trovato il valore $100k = 0,0222$.

Aggiungendo acido borico non si ebbe aumento nella conducibilità ma invece la consueta piccola diminuzione.

$$\frac{1}{64} C_9H_9NO_8 + \frac{2}{3} Bo(OH)_2$$

V	v	μv	$100m$	$100k$
1	64	35,5	10,1	0,0179
2	128	51,4	14,7	0,0198
4	256	71,7	20,5	0,0206
8	512	97,2	27,8	0,0209

Acido caffeico

$$\overset{3:4}{(OH)_2} : C_6H_3-\overbrace{CH : CH . CO_2H}^{1}$$

Per questa sostanza io ho osservato un *aumento piccolissimo* nella conducibilità per aggiunta di acido borico.

(1) Zeit. III, 190

Acido cumofenolcarbonico

$$C_3H_7 \, . \, C_6H_3(OH)CO_2H \, , \, (CO_2H \, , \, OH \, , \, C_3H_7) = 1:2:5$$

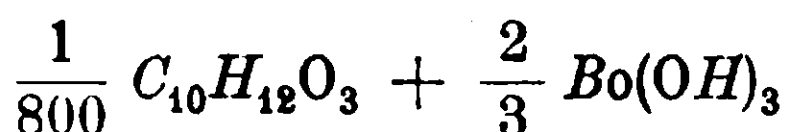
$$\mu\infty = 350 \, .$$

Devo il preparato alla cortesia del Prof. Paternò. La sostanza venne cristallizzata ancora dall'acqua con aggiunta di poco alcool. Fondeva a 121°,5 e le sue soluzioni acquose davano origine con cloruro ferrico ad una colorazione violetta. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina; la sostanza è pochissimo solubile nell'acqua.

v	μ_v	$100m$	$100k$
800	185	52,8	0,0738
1600	225	64,2	0,0721

$$100k = 0,0738 .$$

L' acido cumofenolcarbonico si può dunque, per rapporto alla conducibilità, paragonare agli acidi cresotinici dei quali è un omologo. Aggiungendo acido borico si ottenne, in modo analogo come per gli acidi cresotinici e per l' acido salicilico, un notevole *aumento* nella conducibilità.

$$\frac{1}{800} C_{10}H_{12}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	800	268	76,6	0,314
2	1600	276	78,8	0,183

Acido paraxilenolcarbonico (1)

$$C_6H_2(CH_3)(CH_3)(OH)(CO_2H)$$

$$\mu\infty = 350 \, .$$

Devo anche questo preparato alla cortesia del Prof. Paternò;

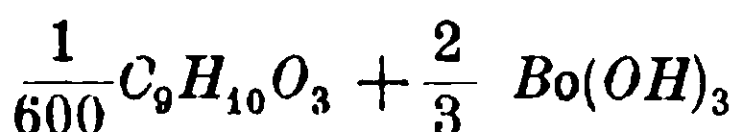
(1) Oliveri, Gazz. chim. XII, 166.

prima di eseguire le misure ho cristallizzato la sostanza dall' acqua con aggiunta di un poco di alcool ; l' acido è assai poco solubile nell'acqua.

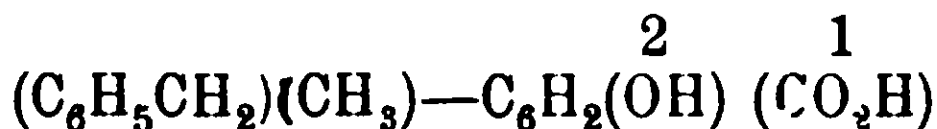
v	μ_v	$100m$	$100k$
600	158	45,1	0,0617
1200	196	56,0	0,0595

$$100k = 0,0600$$

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibllità.

$$\frac{1}{600} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	600	247	70,6	0.283
2	1200	260	74,2	0,178
4	2400	266	76,0	0,100

Acido benzilcresotinico (1)

$$(C_6H_5CH_2)(CH_3)—C_6H_2\overset{2}{(OH)}\ \overset{1}{(CO_2H)}$$

Inviatomi anche esso dal Prof. Paternò. Il preparato venne cristallizzato dall'acqua con aggiunta di un poco di alcool. È estremamente poco solubile nell'acqua a freddo. Una soluzione satura contiene la grammimolecola in un volume superiore ai 5000 litri anche però a questa enorme diluizione l' aggiunta di acido borico produce un *aumento* di conducibilità tale da non potersi unicamente ascrivere alla conducibilità, propria all'acido borico.

Acido β-resorcilico

m-diossibenzoico asimmetrico : $(CO_2H) : (OH) : (OH) = 1 : 2 : 4$ (2)

$$\mu\infty = 356.$$

Venne da me preparato secondo il metodo di A. Bistrzycki e

(1) Paternò e Mazzara, Gazz. chim. VIII, 304.
(2) Beilstein, Lehrbuch der org. Ch. II, 1117.

St. v. Kostanecki ([1]), riscaldando la resorcina in soluzione acquosa con bicarbonato potassico, e cristallizzando poi il prodotto greggio replicatamente dall'acqua bollente.

I diversi autori ([2]) danno per l'acido β-resorcilico punti di decomposizione differenti; il mio preparato seccato a 105°, fondeva decomponendosi a 206°; le soluzioni vennero stabilite pesando l'acido secco. Lo studio della conducibilità elettrica diede questi risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	56,8	15,9	0,0474
128	78,6	22,1	0,0490
256	105	29,5	0,0482
512	138	38,8	0,0481
1024	175	49,1	0,0462

$$100m = 0,0480.$$

Lo stesso preparato cristallizzato due volte dall'acqua bollente, e seccato a 105°, fondeva ancora decomponendosi a 206°, e diede i seguenti risultati:

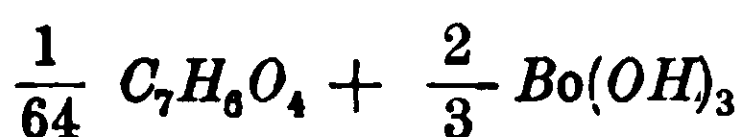
v	μ_v	$100m$	$100k$
64	57,0	16,0	0,0476
128	78,5	22,1	0,0487
256	105	29,5	0,0482
512	139	39,0	0,0487
1024	176	49,4	0,0471

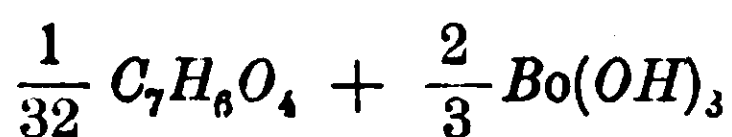
$$100k = 0,0482.$$

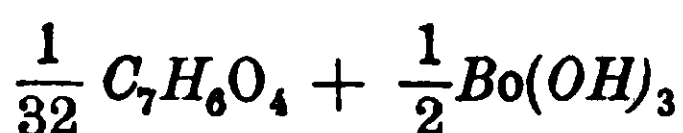
Ostwald ([3]) ha trovato per l'acido resorcilico 1 : 2 : 4 il valore $100k = 0,0515$.

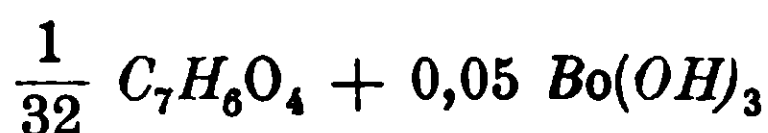
([1]) Berl. Berichte XVIII, 1983.
([2]) Berl. Berichte XVIII, 1985.
([3]) Zeit. III, 249; invece di α-resorcilico leggi: β-resorcilico.

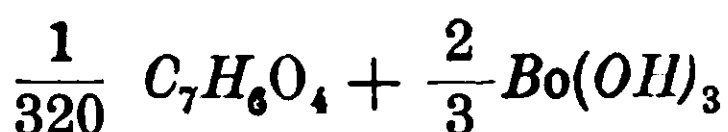
Aggiungendo acido borico si ottenne un *aumento* nella conducibilità:

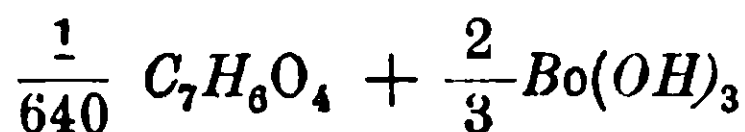
$$\frac{1}{64}\,C_7H_6O_4 + \frac{2}{3}\,Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	152	42,7	0,496
2	128	162	45,5	0,297
4	256	172	48,3	0,176
8	512	184	51,7	0,108
16	1024	199	55,9	0,0691

$$\frac{1}{32}\,C_7H_6O_4 + \frac{2}{3}\,Bo(OH)_3$$

V	v	μ	$100m$	$100k$
1	32	130	36,5	0,655
2	64	136	38,2	0,369
4	128	143	40,1	0,210
8	256	152	42,2	0,147

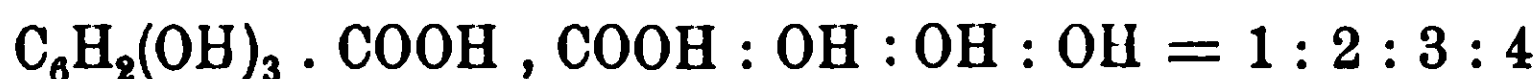
$$\frac{1}{32}\,C_7H_6O_4 + \frac{1}{2}\,Bo(OH)_3$$

1	32	126	35,4	0,605
2	64	131	36,8	0,334
4	128	136	38,2	0,184
8	256	146	41,0	0,111
16	512	162	45,5	0,0742
32	1024	187	52,5	0,0568

$$\frac{1}{32}\,C_7H_6O_4 + 0{,}05\,Bo(OH)_3$$

1	32	76,8	21,6	0,186
2	64	79,8	22,4	0,101
4	128	91,4	25,7	0,0695
8	256	113	31,7	0,0574
16	512	142	39,9	0,0516
32	1024	176	49,4	0,0471

$$\frac{1}{320}\,C_7H_6O_4 + \frac{2}{3}\,Bo(OH)_3$$

1	320	227	63,7	0,349
2	640	243	68,2	0,228
4	1280	257	72,2	0,146

$$\frac{1}{640}\,C_7H_6O_4 + \frac{2}{3}\,Bo(OH)_3$$

1	640	260	73,0	0,308
2	1280	275	77,2	0,204

Acido pirogallolcarbonico

$$C_6H_2(OH)_3\,.\,COOH\ ,\ COOH : OH : OH : OH = 1 : 2 : 3 : 4$$

$$\mu\infty = 356.$$

Da me preparato riscaldando il pirogallolo con bicarbonato potassico in soluzione acquosa [1]. Le soluzioni vennero stabilite

[1] Vedi St. von Kostanecki, Berl. Berichte XVIII, 3205.

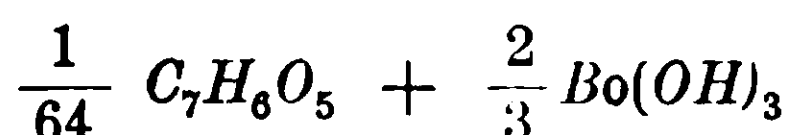
pesando l'acido idrato $3[C_6H_2(OH)_3COOH] + H_2O$, secco di umidità.

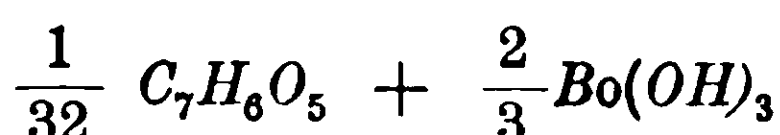
v	μ_v	$100m$	$100k$
64	59,7	16,8	0,0529
128	81,3	22,8	0,0526
256	109	30,6	0,0527
512	144	40,4	0,0535
1024	179	50,3	0,0498

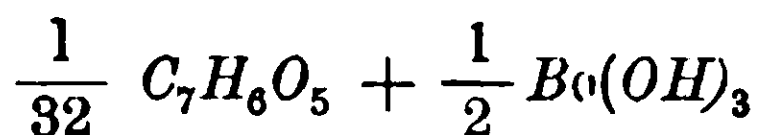
$$100k = 0,527 \quad .$$

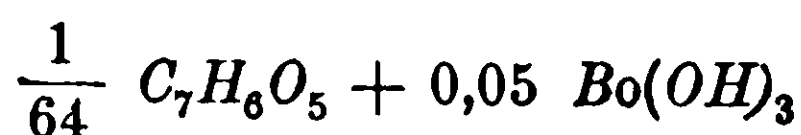
Sebbene per azione degli elettroidi, durante le misure, le soluzioni fossero diventate molto brune, io ho ottenuto per l'acido pirogallolcarbonico un valore $100k$ assai costante per le differenti diluizioni. Ostwald ([1]) ha trovato il valore medio $100k = 0,055$, variabile nell'intervallo $100k = 0,0501$—$0,0577$ per diluizioni comprese fra $v = 64$ e $v = 1024$.

Aggiungendo acido borico si ebbero notevoli *aumenti* nella conducibilità.

$$\frac{1}{64}\, C_7H_6O_5 + \frac{2}{3}\, Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	163	45,8	0,604
2	128	175	49,1	0,370
4	256	184	51,6	0,215
8	512	193	54,2	0,125
16	1024	205	57,6	0,0764

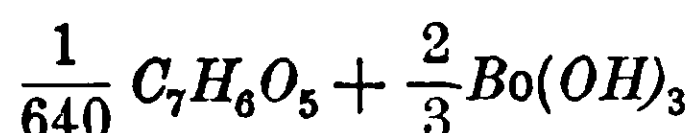
$$\frac{1}{32}\, C_7H_6O_5 + \frac{2}{3}\, Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	138	38,7	0,764
2	64	147	41,3	0,453
4	128	153	43,0	0,252
8	256	161	45,2	0,146
16	512	173	48,5	0,0895
32	1024	189	53,1	0,0586

$$\frac{1}{32}\, C_7H_6O_5 + \frac{1}{2}\, Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	132	37,0	0,680
2	64	138	38,7	0,383
4	128	142	39,9	0,207
8	256	152	42,7	0,124
16	512	166	46,6	0,0794

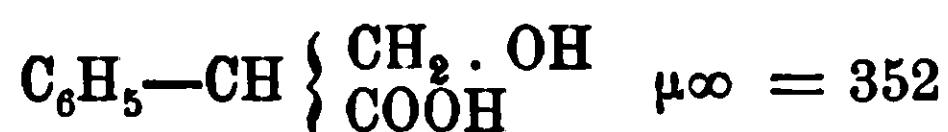
$$\frac{1}{64}\, C_7H_6O_5 + 0,05\; Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	98,6	27,7	0,166
2	128	107	30,0	0,101
4	256	125	35,1	0,0742
8	512	151	42,4	0,0610
16	1024	180	50,5	0,0504

([1]) Zeits. f. Phys. Ch. III, 253.

Si ottiene, per l'acido pirogallolcarbonico, come in generale per gli altri ossiacidi, un aumento considèrevole della costante anche in soluzioni diluitissime purchè si aggiunga una quantità di acido borico, per rapporto a quella dell' acido organico molto più considerevole :

$$\frac{1}{640} C_7H_6O_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	640	268	75,2	0,356
2	1280	280	78,6	0,225
4	2560	285	80,0	0,125

Acido tropico

$$C_6H_5—CH \begin{cases} CH_2 . OH \\ COOH \end{cases} \quad \mu\infty = 352$$

Ho ricevuto dalla casa Trommsdorff un preparato di acido tropico, abbastanza puro, il quale fondèva nettamente a 117-118°. Le sue soluzioni diedero per la conducibilità elettrica, valori abbastanza vicini a quelli trovati dall'Ostwald. Se anche il preparato non era purissimo, ciò non ha grande importanza, essendo l'acido tropico uno di quegli ossiacidi i quali non danno aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico. Le soluzioni furono titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
32	17,2	4,88	0,00781
64	24,2	6,87	0,00792
128	33,9	9,62	0,00800
256	46,9	13,3	0,00797
512	64,0	18,2	0,00790
1024	86,0	24,4	0,00768

$$100k = 0,00790 \ .$$

Ostwald ([1]) ha trovato il valore medio $100k = 0{,}00750$.

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati :

$\frac{1}{32} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	32	16,1	4,57	0,00684
2	64	23,5	6,68	0,00746
4	128	33,3	9,46	0,00772
8	256	46,3	13,2	0,00778

$\frac{1}{128} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	32,6	9,26	0,00739
2	256	46,1	13,1	0,00771

Acido vanillinico

$C_6H_3(OH)(CH_3O)(CO_2H)$, $CO_2H : OCH_3 : OH = 1 : 2 : 4$

$\mu\infty = 354$.

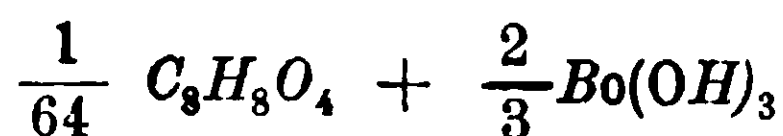
Le esperienze vennero fatte sopra un bel campione di acido vanillinico fondente a 208°, fornitomi dalla casa Trommsdorff. Essendo l' acido vanillinico uno di quegli acidi che non danno aumento coll'acido borico, io non ho creduto necessario di purificare ulteriormente il prodotto esaminato. Le seguenti misure servono dunque unicamente per dimostrare che l'acido vanillinico presenta per l'influenza dell'acido borico una leggera diminuzione nella conducibilità :

v	μ_v	$100\,m$	$100\,k$
64	15,6	4,41	0,00317
128	22,3	6,30	0,00331
256	31,6	8,92	0,00341
512	43,7	12,3	0,00338
1024	60,4	17,1	0,00342

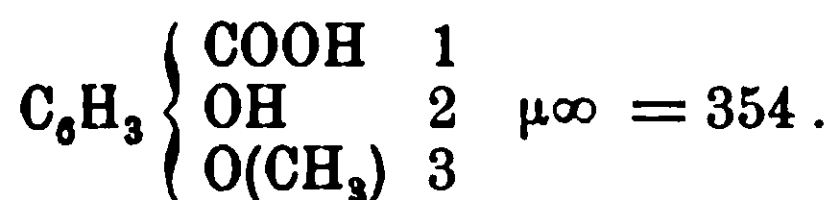
Ostwald ([2]) ha trovato il valore $100k = 0{,}00298$.

([1]) Zeit. III, 272.
([2]) Zeit. III, 266.

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati:

$$\frac{1}{64} C_8H_8O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	14,6	4,12	0,00277
2	128	21,7	6,13	0,00313
4	256	31,2	8,81	0,00333

Acido guaiacolcarbonico

$$C_6H_3 \begin{cases} COOH & 1 \\ OH & 2 \\ O(CH_3) & 3 \end{cases} \quad \mu\infty = 354 .$$

Questa sostanza si forma per azione dell' acido carbonico sul sale sodico del guaiacolo [1]. Il preparato mi venne fornito dalla casa Schucbardt; cristallizzandolo ripetutamente dall'acqua bollente lo ottenni purissimo, e fondente costantemente a 149-149°,5. Le sue soluzioni acquose davano luogo, con cloruro ferrico, ad una bella colorazione violetto-azzurra.

Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina.

v	μ_v	$100m$	$100k$
128	121	34,1	0,138
256	157	44,3	0,138
512	197	55,6	0,136
1024	235	66,3	0,128

$$100m = 0,138 .$$

Come si vede, la conducibilità dell'acido guaiacolcarbonico è di poco superiore a quella dell'acido salicilico.

[1] Berichte über Patente, nei Berl. Ber. XXIII, 481 c.

Aggiungendo acido borico si ebbero notevoli *aumenti* nella conducibilità:

$\frac{1}{128} C_8H_8O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	197	55,6	0,544
2	256	211	59,6	0,343
4	512	227	64,1	0,223
8	1024	242	68,4	0,145

$\frac{1}{128} C_8H_8O_4 + 0{,}05\ Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	128	141	39,8	0,206
2	256	168	47,4	0,167
4	512	199	56,2	0,141
8	1024	232	65,5	0,122

Acido opianico

$$(CH_3O)_2 \,.\, C_6H_2(COH) \,.\, CO_2H \,.$$

Vennero fatte con questa sostanza solamente alcune esperienze d'indole qualitativa. Non si osservò aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido benzilico (*difenilglicolico*)

$$(C_6H_5)_2 : C(OH) \,.\, CO_2H \,,\ \mu\infty = 350 \,.$$

Il preparato mi venne inviato dal Dott. J. Wagner in Lipsia. Cristallizzato ancora replicatamente dall'acqua bollente, scolorando con carbone animale, fondeva a 150°, e diede i seguenti risultati:

v	μ_v	$100m$	$100k$
64	75,0	21,4	0,0909
128	101	28,8	0,0910
256	133	38,0	0,0909
512	170	48,5	0,0890

$$100k = 0{,}091 \,.$$

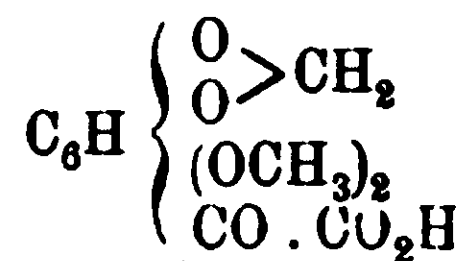
Questi risultati concordano bene con quelli ottenuti da Betht-

mann [1], il quale ha trovato per l'acido benzilico il valore $100k = 0,092$.

Aggiungendo acido borico si ebbe un *aumento* nella conducibilità:

$\frac{1}{64} C_{14}H_{12}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$					$\frac{1}{64} C_{14}H_{12}O_3 + 0,05\ Bo(OH)_3$				
V	v	μ_v	$100m$	$100k$	V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	158	45,1	0,579	1	64	140	40,0	0,416
2	128	168	48,0	0,346	2	128	147	42,0	0,238
4	256	174	49,7	0,192	4	256	156	44,6	0,140
8	512	180	51,4	0,106	8	512	170	48,5	0,089

Acido apionchetonico

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} {O \atop O} > CH_2 \\ (OCH_3)_2 \\ CO \, . \, CO_2H \end{array} \right.$$

Per questa sostanza non si osservò aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Acido chinico

$$C_6H_7(OH)_4 \, . \, CO_2H \; , \; \mu\infty = 350 \; .$$

Vennero adoperati due campioni di acido di differente provenienza. Uno di essi faceva parte della collezione di prodotti di questo Laboratorio, e venne purificato ulteriormente per cristallizzazione dell'alcool alquanto diluito. Le soluzioni vennero titolate con acqua di barite e fenolftaleina:

v	μ_v	$100m$	$100k$
16	23,2	6,63	0,0294
32	32,7	9,34	0,0297
64	45,2	12,9	0,0298
128	61,4	17,5	0,0292
256	82,4	23,5	0,0282
512	10,8	30,9	0,0270

$$100k = 0,0290 \, .$$

(1) Zeitsch. V, 422.

Un altro preparato di acido chinico, purificato allo stesso modo, diede i medesimi risultati :

v	μ_v	$100m$	$100k$
8	16,4	4,68	0,0287
16	23,2	6,63	0,0294
32	32,5	9,28	0,0297
64	44,8	12,8	0,0294
128	60,6	17,3	0,0282
256	81,3	23,2	0,0274
512	107	30,6	0,0263

$$100k = 0,0285.$$

Questi valori per la conducibilità sono alquanto inferiori a quelli trovati dall' Ostwald [1]. Le due serie di valori di $100k$ sono abbastanza costanti, e concordano sufficientemente fra loro [2].

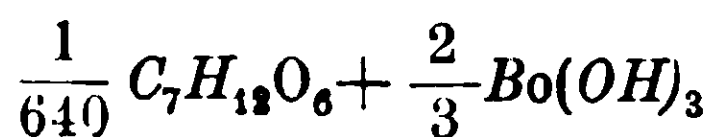
Aggiungendo acido borico si ottennero *aumenti* assai considerevoli nella conducibilità :

$$\frac{1}{8} C_7H_{12}O_6 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	8	93,7	26,8	1,23
2	16	91,7	26,2	0,582
4	32	85,8	24,5	0,248
8	64	81,0	23,1	0,109
16	128	81,7	23,3	0,0554
32	256	92,4	26,4	0,0370
64	512	112	32,0	0,0294
128	1024	138	39,4	0,0250

$$\frac{1}{16} C_7H_{12}O_6 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	102	29,1	0,746
2	32	101	28,8	0,365
4	64	96,4	27,5	0,163
8	128	95,4	27,3	0,0798
16	256	102	29,1	0,0467
32	512	120	34,3	0,0351

$$\frac{1}{640} C_7H_{12}O_6 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$$

1	640	220	62,8	0,166

[1] Lehrbuch der allg. Chemie I, Aufl. II vol., pag. 383.

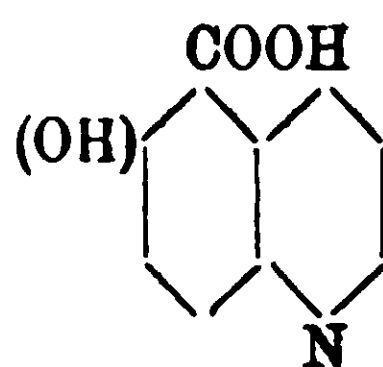
[2] Vedi Eykman, Berl. Ber. XXIV, pag. 1298.

$\frac{1}{64}\,C_7H_{12}O_6 + \frac{2}{3}Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	64	123	35,1	0,297
2	128	127	36,3	0,162
4	256	132	37,7	0,890
8	512	142	40,6	0,542
16	1024	160	45,7	0,376

$\frac{1}{16}\,C_7H_{12}O_6 + 0{,}05\ Bo(OH)_3$

V	v	μ_v	$100m$	$100k$
1	16	55,8	15,9	0,189
2	32	51,8	14,8	0,0802
4	64	54,4	15,5	0,0447
8	128	65,0	18,6	0,0332
6	256	83,2	23,8	0,0290
12	512	108	30,9	0,0270

Acido paraossichinolinortocarbonico

fus. a 260-262° con decomp.

Inviatomi dal Prof. Hantzsch. La sostanza è quasi insolubile nell'acqua, tuttavia io ho osservato qualitativamente un *aumento* nella conducibilità; inoltre in presenza di acido borico, l'acido paraossichinolinortocarbonico è alquanto più solubile, evidentemente per l'azione chimica che le due sostanze esercitano fra di loro nelle soluzioni acquose.

Gli acidi *picolinico* e *nicotinico* non diedero invece aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico.

Conclusione.

Cercando di riassumere i risultati più importanti da me ottenuti nello studio della influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica degli acidi organici; e considerando tutte le esperienze contenute in questo, e nei miei precedenti lavori, si è condotti alle seguenti conclusioni:

a) *Nelle soluzioni acquose degli acidi organici non contenenti*

ossidrile, l'acido borico non determina mai un aumento nella conducibilità elettrica. Il numero degli acidi di questa specie da me esaminati non è veramente tanto considerevole, come avrebbe facilmente potuto essere; tuttavia io credo che la conclusione, tratta dalle mie ricerche, non possa lasciare motivo a nessun dubbio, anche perchè fra gli acidi esaminati vi stanno i rappresentanti delle specie di acidi più differenti. Gli acidi pei quali vennero fatte misure esatte sono infatti i seguenti:

Acetico *, *benzoico* *, *butirrico* *, *succinico* *. *crotonico* *, *levulinico, idrochelidonico, piromucico, isodeidroacetico, carbopirrolico, acetilcarbopirrolico, n-metil-α-pirrilgliossilico, meconico, ed ippurico;* oltre gli acidi, quali il *formico*, l' *ossalico*, l' *apionchetonico*, l' *aspartico,* il *canforico,* il *piruvico,* l' *opianico*, il *valerianico,* il *monocloroacetico,* il *nicotinico,* il *picolinico* ed altri ancora, pei quali *non* venne constatato aumento nella conducibilità per aggiunta di acido borico.

Ora se si esaminano i valori di $100k$, per tutte le differenti soluzioni degli acidi sopramenzionati, fatte con aggiunta di acido borico, si osserva che questi valori non sono mai superiori al valore normale; solamente vi sono, di poco, inferiori nelle soluzioni contenenti, nella unità di volume una maggiore qnantità di acido borico disciolto. È questo, io credo, il modo più comodo di fare il confronto, ed è perciò che, per ogni soluzione, io ho calcolato il valore di $100k$, sebbene questo valore non abbia più quel significato fisico, che, in base alla teoria della dissociazione elettrolitica acquista per le soluzioni acquose degli acidi puri.

b) Nelle soluzioni acquose deqli ossiacidi i quali contengono almeno un ossidrile alcoolico in posizione α col carbossile, nonchè nelle soluzioni degli ossiacidi aromatici contenenti almeno un ossidrile fenico in posizione orto col carbossile, l'acido borico determina sempre un aumento nella conducibilità; e questa regola sembra indipendente dagli altri gruppi o radicali contenuti nella molecola, e dalla natura o costituzione degli ossiacidi esaminati. È anche indifferente se l' ossidrile che determina l' aumento, sia legato ad un atomo di carbonio o primario, o secondario, ovvero anche terziario.

* Le misure degli acidi segnati con asterisco, si trovano nella mia Memoria pubblicata in questa Gazz. chim. XXI.

Gli aumenti che si osservano dipendono, in modo più particolare, sopratutto poi dalla diluizione delle soluzioni, e dalle quantità di acido borico messe in presenza di una medesima quantità dell'ossiacido esaminato.

Tutto questo risulta dall'esame attento delle misure di conducibilità delle soluzioni da me studiate; dalle quali misure non sarebbe difficile, dato un certo numero di grammimolecole di uno degli acidi esaminati e di acido borico, assieme disciolte, il calcolare col metodo grafico, e con una certa approssimazione, la conducibilità elettrica di una soluzione non ancora sperimentata direttamente. Sarebbero così resi più facili dei confronti.

Le conducibilità elettriche delle soluzioni contenenti contemporaneamente un ossiacido e l'acido borico, sono però quantità molte complesse, poco adatte a confronti stechiometrici, e non credo che, almeno per ora, si possa con considerazioni teoriche, da esse ricavare nessuna funzione più adatta a tale scopo. Si deve infatti riflettere a ciò; che in queste soluzioni l'ossiacido è in parte combinato coll'acido borico col quale forma un nuovo elettrolito, del quale non si conosce nè il grado di concentrazione, nè quello di dissociazione, e nemmeno il numero degli joni in cui esso si trova dissociato. Quella parte di ossiacido poi, ed è la maggior parte, la quale non è combinata all'acido borico non può conservare il proprio grado di dissociazione elettrolitica a cagione della influenza esercitata dalla combinazione contenente acido borico, giacchè questa combinazione con ogni probabilità contiene dell'idrogeno come jone. In simili casi si comprende che la teoria delle soluzioni isoidriche non può trovare una applicazione. Oltre di questo poi nulla è conosciuto per rispetto al volume ed alla temperatura, sulle condizioni dell'equilibrio chimico che esiste fra l'ossiacido, l'acido borico, e la loro combinazione in seno all'acqua. Anche volendo ammettere che simili equilibrii sieno per tutti gli acidi dello stesso ordine, le variazioni almeno per rispetto alla temperatura sarebbero per ogni caso differenti.

Quello che si può con sicurezza affermare è questo: gli ossiacidi si combinano con acido borico, in soluzione acquosa, parzialmente, formando degli elettroliti la cui conducibilità elettrica e assai maggiore di quella dell'acido da cui provengono; questa

combinazione viene sempre notevolmente dissociata dall'acqua [1].

Ho riunito, nel seguente quadro, tutti gli ossiacidi fin quì sperimentati, e contenenti l'ossidrile alcoolico in posizione *a* col carbossile, ovvero l'ossidrile fenico in posizione orto. Accanto a ciascun acido ho segnato il valore normale del coefficiente di affinità 10C*k*, il quale, come è noto, è valevole per tutte le diluizioni; immediatamente, nella riga inferiore poi ho riportato il valore di questo coefficiente, alterato per l'aggiunta di acido borico nella soluzione più concentrata sperimentata.

Nome, formula dell'acido, e quantità di $Bo(OH)_3$	100*k*
Glicolico * CH_2OH-CO_2H	0,0153
$\frac{1}{8} C_2H_4O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,0287
Lattico * $CH_3-CHOH-CO_2H$	0,0138
$\frac{1}{8} C_3H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,212
Triclorolattico $CCl_3-CHOH-CO_2H$	0,492
$\frac{1}{16} C_3H_3Cl_3O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	1,56
Ossiisobutirrico $(CH_3)_2-C(OH)-CO_2H$	0,0106
$\frac{1}{8} C_4H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	1,29
α-Ossivalerianico $C_3H_7-CHOH-CO_2H$	0,0132
$\frac{1}{32} C_5H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,1[illegible]

(1) Vedi le mie precedenti pubblicazioni in questa Gazzetta chimica.

Glicerico $CH_2OH-CHOH-CO_2H$	0,0223
$\frac{1}{8} C_3H_6O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,321
Malico $CO_2H-CH_2-CHOH-CO_2H$	0,0377
$\frac{1}{8} C_4H_6O_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,333
Tartarico (¹) $CO_2H-CHOH-CHOH-CO_2H$	0,100
$\frac{15}{25} C_4H_6O_6 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	2,35
Mucico $(CO_2H)_2 : (CHOH)_4$	0,063
$\frac{1}{64} C_6H_{10}O_8 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,325
Citrico $CO_2H . CH_2-C(OH)(CO_2H)-CH_2-CO_2H$	conducibilità circa tre volte maggiore
$\frac{1}{16} C_6H_8O_7 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	
$C_4H_3Cl_3 = OC(OH) = CO_2H$	0,879 ?
$\frac{1}{64} C_6H_5Cl_3O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	1,85
Salicilico * $C_6H_4\overset{1}{(OH)}-\overset{2}{CO_2H}$	0,104
$\frac{1}{70} C_7H_6O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,576

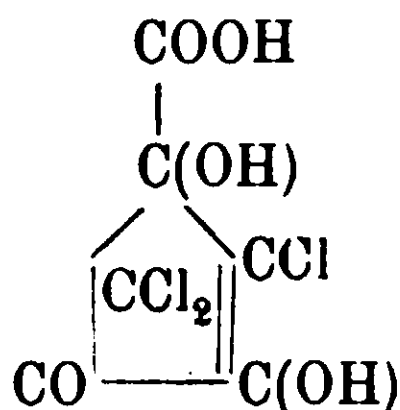
(¹) V. Gazz. chim. XX.

p-Nitrosalicilico $CO_2H : OH : NO_2 = 1 : 2 : 5$	0,797
$\frac{1}{256} C_7H_5NO_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	1,30
1 2 3 *o-Nitrosalicilico* $C_6H_3(CO_2H)(OH)(NO_2)$	1,57
$\frac{1}{128} C_7H_5NO_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	2,00
Amigdalico $C_6H_5—CHOH—CO_2H$	0,0403
$\frac{1}{8} C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,500
1 2 3 *o-Cresotinico* $C_6H_3(CO_2H)(OH)(CH_3)$	0,0988
$\frac{1}{512} C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,351
m-Cresotinico $CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 4$	0,0754
$\frac{1}{512} C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,391
p-Cresotinico $CO_2H : OH : CH_3 = 1 : 2 : 5$	0,0896
$\frac{1}{512} C_8H_8O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,403
Cumofenolcarbonico $CO_2H : OH : C_3H_7 = 1 : 2 : 5$	0,0738
$\frac{1}{800} C_{10}H_{12}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,314
1 2 4 *β-Resorcilico* $C_6H_3(CO_2H)(OH)(OH)$	0,0474
$\frac{1}{64} C_7H_6O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,496

Guaiacolcarbonico $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll}CO_2H & 1\\ OH & 2\\ OCH_3 & 3\end{array}\right.$	0,138
$\frac{1}{128} C_8H_8O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,544
Paraxilenolcarbonico $C_8H_8\overset{1}{(OH)}\overset{2}{(CO_2H)}$	0,0617
$\frac{1}{600} C_9H_{10}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,283
Pirogallolcarbonico $\overset{1}{CO_2H} : \overset{2:3:4}{(OH)_3}$	0,0529
$\frac{1}{64} C_7H_6O_5 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,604
Benzilico $(C_6H_5)_2 : C(OH) . CO_2H$	0,0909
$\frac{1}{64} C_{14}H_{12}O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,579
Chinico $C_6H_7(OH)_4 . CO_2H$	0,0287
$\frac{1}{8} C_7H_{12}O_6 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	1,23

Esaminando i resultati contenuti in questo quadro si osserva come l'aumento prodotto, dall'aggiunta di acido borico, nel valore della costante $100k$ per i differenti ossiacidi, è sempre notevole. Non per tutti gli ossiacidi l'aumento è dello stesso ordine di grandezza; ma in generale è più sensibile per gli acidi *deboli* come del resto si comprende che debba essere. Presenta però un comportamento a sè l'acido glicolico la cui costante $100k = 0,0153$ assume, per una soluzione contenente $\left(\frac{1}{8} C_2H_4O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3\right)$ per litro, solamente il valore 0,0287. Per gli acidi il cui coefficiente di affinità non è superiore a 0,1 si osserva un aumento di 5-10 volte, ed ancora maggiormente, nel valore della costante.

Per altri ossiacidi, pei quali non vennero pubblicate misure esatte io ho constatato un aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico. Questi acidi sono i seguenti: *acido mesossalico, acido tartronico, benzilcresotinico, paraossichinolinortocarbonico*..... i quali contengono tutti un ossidrile quale in posizione α, quale in posizione orto col carbossile. Speciale considerazione merita l'acido *triclorodichetopentametilenossicarbonico*

```
           COOH
            |
           C(OH)
          /    \
        |CCl2|| CCl
        |    ||
      CO ——— C(OH)
```

moltissimo dissociato, per il quale l'aumento di conducibilità deve evidentemente essere piccolissimo, ed è infatti appena sufficiente ad eliminare quella diminuzione che diversamente, per l'aumentato attrito, si avvertirebbe (¹).

Da quanto si è detto risulta dunque che per rispetto al comportamento coll'acido borico, la posizione α dell'ossidrile (alcoolico), equivale alla posizione orto (ossidrile fenico); mentre si osserva che l'ossidrile in posizione β rispetto al carbossile (p. es. nell'acido β-ossipropionico) non agisce coll'acido borico. Eppure la posizione orto nel nucleo aromatico non è una posizione α, è piuttosto una posizione β. Di questo fatto è possibile, a mio credere, di dare la seguente interpretazione. Si ammette dopo i classici lavori del Baeyer, che nel nucleo benzolico non sieno contenuti legami doppi; si ammette invece che le valenze si saturino in un modo particolare, corrispondentemente alla formula cosidetta centrica. Costruendo l'anello benzolico coi ben noti modelli di Kekulé, si osserva che è possibile di dare all'anello una periferia maggiore o minore; le dimensioni della quale corrispondono secondo le attuali teorie, ad un differente grado di stabilità. Per i composti più resistenti, aventi carattere più decisamente aromatico, la periferia è la più piccola. Secondo questo modo di vedere, la distanza fra due atomi di carbonio appartenenti ad un anello aromatico, è no-

(¹) Vedi pag. 218 di questa Memoria.

tevolmente minore, se si confronta colla distanza esistente a due atomi di carbonio uniti con semplice legame in una catena alifatica. La vicinanza reale dunque, al carbossile, di un ossidrile che si trova in posizione orto, è maggiore di quella di un ossidrile in posizione β; e questa vicinanza maggiore degli atomi di carbonio che portano rispettivamente il carbossile e l'ossidrile nei composti aromatici potrebbe essere la causa dell'accennato comportamento.

c) *Nelle soluzioni acquose degli ossiacidi i quali non contengono ossidrili in posizione α, od in posizione orto col carbossile, l' acido borico non determina in generale aumento di conducibilità;* per gli acidi aromatici esaminati, contenenti però più ossidrili, fra cui due almeno in posizione orto fra loro, sebbene nessuno in posizione orto col carbossile, io ho osservato un aumento di conducibilità; tale aumento è però piccolo se lo si confronta con quelli che in generale si riscontrano negli α-ossiacidi e negli ortoacidi, nelle medesime condizioni.

Non venne infatti osservato aumento di conducibilità per gli acidi:

β-*ossipropionico,* $CH_2OH—CH_2—CO_2H$;

β-*ossibutirrico,* $CH_3—CH_2OH—CH_2—CO_2H$;

metaossibenzoico, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$; *paraossibenzoico;*

ortocumarico, $C_6H_4\begin{cases}CH = CH—CO_2H\\OH\end{cases}$; *tropico,* $C_6H_5—CH\begin{cases}CH_2OH\\CO_2H\end{cases}$;

e *vanillico,* $C_6H_3\begin{cases}CO_2H & 1\\OCH_3 & 3\\OH & 4\end{cases}$; pei quali invece venne constatata la consueta piccola diminuzione nella conducibilità per aggiunta di acido borico, sopratutto nelle soluzioni più concentrate.

Per gli acidi contenuti nel seguente specchietto vennero invece constatati *aumenti* nella conducibilità:

Acido gallico *	100k
$C_6H_2(CO_2H)(OH)(OH)(OH) = 1:2:4:5$	0,00335
$\frac{1}{32} C_7H_5O_3 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,00510

Acido protocatechico	100*k*
$C_6H_3(CO_2H)(OH)(OH) = 1:3:4$	0,00224
$\frac{1}{8} C_7H_6O_4 + \frac{2}{3} Bo(OH)_3$	0,00417

Se si considera però che i valori normali delle costanti 100*k* per gli acidi *gallico* e *protocatechico* raggiungono appena le due o tre unità nella terza cifra decimale, e se si osserva che per aggiunta di acido borico i valori aumentati delle costanti, non arrivano al doppio dei valori primitivi; si è tratti a credere che fra il comportamento di questi ossiacidi, e quelli che contengono l'ossidrile in posizione α, ovvero orto col carbossile, vi debba essere una differenza alquanto sostanziale. Disgraziatamente il numero di tali ossiacidi fin quì da me esaminati è troppo esiguo, ma non è improbabile che il comportamento di essi stia in relazione con quanto io ho osservato rispetto ai fenoli, dove, fra i parecchi esaminati, solamente quelli, contenenti ossidrili vicini, quali la *Pirocatechina* ed il *Pirogallolo*, danno aumenti considerevoli nella conducibilità ([1]). Invero anche per l'acido *caffeico*

$$C_6H_3 : (CH : CH \,.\, CO_2H)(OH)(OH) = 1:3:4 \;,$$

l' aumento di conducibilità per aggiunta di acido borico sembra essere dello stesso ordine di grandezza, di quelli osservati per gli acidi gallico e protocatechico.

Da quanto è stato esposto credo dunque che si possa con una certa sicurezza affermare che: *fra l' influenza che l' acido borico esercita sulla conducibilità elettrica degli acidi organici ossigenati e la loro costituzione, esista un determinato nesso;* molto probabilmente si ha quì un *metodo fisico-chimico*, assai semplice, il quale può venire in soccorso in certi casi in cui si tratti di stabilire la costituzione di un composto; e tanto più sicuro sarà questo metodo quanto maggiore sarà il numero delle sostanze sperimentate.

([1]) Vedi la mia Memoria in questa Gazz. chim. Vol. XXI, 1891, pag. 228.

Io intendo inoltre di applicare queste ricerche allo studio della *Desmotropia*, particolarmente in alcuni derivati dell'etere succinilsuccinico.

Sto sperimentando ora le soluzioni idroalcooliche degli acidi organici, e questo principalmente allo scopo di studiare il comportamento rispetto all' acido borico di quegli ossiacidi, i quali sono insolubili nell'acqua; per vedere se anche a questi casi sia applicabile il criterio diagnostico da me scoperto. Intanto sarò grato a chi vorrà inviarmi nuovi ossiacidi per essere esaminati.

Messina. Laboratorio di Chimica generale della R. Università, Aprile 1892.

Determinazione colorimetrica di piccole quantità di Uranio nei minerali;

nota di ARTURO BRUTTINI.

(Giunta il 23 febbrajo 1893).

L' uranio è un metallo poco diffuso in natura. Il minerale che serve principalmente alla sua estrazione è il suo ossido, detto uranina o pecurano, che contiene 84,8 $^0/_0$ di uranio metallico. Vi sono poi altri minerali, nei quali l' uranio è allo stato di carbonato, di solfato, di fosfato e di arseniato, ed anche questi ne contengono notevoli quantità [1]. Molti altri minerali invece ne contengono quantità piccolissime, ed è appunto a questi che si riferisce il nostro metodo colorimetrico.

L'uranio può trovarsi nei minerali insieme a molti altri metalli; infatti nella tavola seguente sono indicati alcuni minerali che contengono uranio, oltre il metallo cui corrispondono :

Calcio — Uranina, Uranotallite, Voglite, Liebigite, Randite, Uranocalcite, Voglianite, Ionite, Autunite o Calcuranite, Uranospinite, Uranofane, Uranolite, Pirocloro, Fergusonite, Ittrotantalite, Nolite, Ielmite ecc.

(1) Vedi A. D'Achiardi. " I metalli, loro minerali e miniere ,, pagg. 571 e 572.

Magnesio — Uranina.

Bario — Uranocircite.

Zirconio — Samarschite, Nolite.

Torio — Samarschite, Torite, Uranotorite.

Titanio — Eucsenite, Blomstrandite, Pirocloro, Policrasia.

Niobio — Samarschite, Nolite, Eucsenite, Policrasia, Pirocloro, Blomstrandite, Atcettolite, Annerodite, Fergusonite, Ielmite, Ittrotantalite.

Tantalio — Gli stessi minerali del niobio.

Lantano — Pirocloro.

Cerio — Pirocloro, Fergusonite, Ielmite, Samarschite, Nolite, Atcettolite, Policrasia, Eucsenite, Ittrotantalite.

Ittrio — Policrasia, Eucsenite, Cleveite, Ittrogummite, Fergusonite, Samarschite, Nolite, Ielmite, Ittrotantalite.

Erbio — Policrasia, Fergusonite, Eucsenite, Ittrotantalite.

Terbio ec. — Samarschite.

Ferro — Uranina, Samarschite, Nolite, Ielmite, Eucsenite, Ittrotantalite.

Manganese — Uranina, Ielmite.

Zinco — Uranina.

Nichel — Eucsenite.

Rame — Uranina, Torbernite o Calcolite, Zeunerite, Voglite e altri carbonati; Medjiedite, Zippeite, Uranoconite, Uranocalcite, Voglianite, Ionite ed altri solfati.

Piombo — Uranina.

Bismuto — Uranina, Uranosferite, Valpurgina.

Arsenico — Troegerite, Zeunerite, Uranospinite, Valpurgina.

Antimonio — Uranina.

Tungsteno — Samarschite, Ielmite.

Stagno — Ielmite.

Il nostro metodo colorimetrico è fondato sulla reazioue che avviene quando ad una soluzione di un sale uranico si aggiunge del ferrocianuro di potassio: Si produce una colorazione rossa che lascia il liquido semplicemente colorito se la sua concentrazione è debolissima e forma invece un precipitato rosso-bruno se il liquido ha una concentrazione conveniente.

La sensibilità della reazione è grandissima e basta a provarlo il fatto che si ottiene ancora una leggerissima colorazione rosso-giallastra aggiungendo una goccia di soluzione di ferrocianuro potassico a 100 cm^3. di una soluzione di nitrato di uranio, avente il titolo di gr. 0,00001 di uranio metallico per cm^3.

Prima di procedere alla determinazione colorimetrica dell'uranio, è necessario di isolarlo da tutti gli altri metalli e tale isolamento si ottiene basandosi sulla proprietà che hanno i sali di uranio di non precipitare in presenza di solfidrato d' ammonio, quando a questo sia mescolato il carbonato ammonico; tutti gli altri metalli invece precipitano trasformandosi o in carbonati o in ossidi idrati o in solfuri. Alcuni di questi solfuri sono solubili in un eccesso di precipitante, ma il metodo provvede a renderli definitivamente insolubili.

Ecco come si procede per fare la separazione suddetta:

Si tratta il minerale [1], finamente polverizzato, con acido nitrico concentrato, si tira a secco a b. m. e quindi su bagno a sabbia fino a che non si sviluppano più vapori nitrosi. Il residuo si tratta con acido nitrico diluito ed acqua bollente, si filtra per separare la silice, se il minerale ne conteneva, e si lava fino a reazione neutra.

Alla soluzione ottenuta si aggiunge un eccesso di una mescolanza a parti uguali di solfidrato d' ammonio e di una soluzione (al 10 %) di carbonato ammonico, si scalda leggermente e si lascia depositare il precipitato ottenuto.

Quindi si filtra, si lava ripetutamente il precipitato con acqua contenente un po' di mescolanza precipitante ed il liquido filtrato si scalda leggermente per scacciare la massima parte di carbonato ammonico.

Nel precipitato rimasto sul filtro possono trovarsi i carbonati di calcio, di magnesio e di bario, gli ossidi idrati di zirconio, torio, tantalio, lantano, cerio, ittrio, erbio, terbio ec., ed i solfuri di ferro, manganese, zinco, nichel, rame, piombo, bismuto, antimonio, tungsteno e stagno. Nel filtrato passa tutto l'uranio, tutto l' arsenico allo stato di solfo-arsenico-ammoniale ed una porzione

[1] Se è minerale senza ganga basteranno 2 o 3 gr, ma se esso contenesse molte materie estranee, allora se ne prenderà una maggiore quantità.

dei solfuri di antimonio, di stagno, di rame e di nichel, perchè essi sono un po' solubili in un eccesso di precipitante.

Dopo scacciato il carbonato ammonico si aggiunge a poco a poco acido nitrico che scompone il carbonato ammonico rimasto e precipita lo zolfo; l'aggiunta di acido si cessa quando il liquido ha una reazione decisamente acida e non si ha più effervescenza. Si scalda per facilitare la deposizione dello zolfo.

Durante l'acidificazione del liquido precipitano, oltre lo zolfo, i solfuri di arsenico, di antimonio e di stagno ed in parte anche quello di nichel. Dopo che il precipitato si è deposto si filtra, si lava il filtro fino a reazione neutra ed il liquido filtrato, previa concentrazione, si porta ad un dato volume (p. es. 50 cm³).

Esso può contenere allo stato di nitrato: un po' di nichel e un po' di rame, provenienti dai rispettivi solfuri disciolti, e contiene tutto l'uranio che trovavasi nel minerale adoperato.

Per ricercare la presenza del nichel e del rame ecco come si procede: Si prende una porzione della soluzione già misurata (p. es. 10 cm³.) e vi si versano alcune gocce di ferricianuro potassico, il quale non reagisce coll'uranio e dà invece un precipitato con gli altri due metalli, riuscendo particolarmente molto sensibile per il rame. Se si ottiene anche un leggiero intorbidamento del liquido è inutile di ricercare se esso è dovuto o al nichel od al rame, oppure ad entrambi e si procede, nella rimanente soluzione (che corrisponde ad un dato peso di minerale), alla loro contemporanea separazione dall'uranio, come ora sarà detto.

Se si può, col metodo indicato, escludere la presenza del nichel e del rame, allora si prende la soluzione rimasta, si tira a secco a b. m. e poi si scaccia a moderato calore l'acido nitrico libero ed il nitrato d'ammonio che essa conteneva. Tale operazione è indispensabile, perchè la reazione dell'uranio col ferrocianuro di potassio non avviene od avviene solo parzialmente in presenza di molto acido nitrico, ed il nitrato d'ammonio fa intorbidare il liquido colorito in rosso e dopo un certo tempo si depone completamento il precipitato formatosi ed il liquido rimane incoloro.

Dopo scacciati i vapori ammoniacali, il residuo giallo che rimane nella capsula è idrato di sesquiossido di uranio, se il riscaldamento non ha oltrepassato i 300° (Ebelmen), altrimenti è un residuo rosso costituito dal sesquiossido anidro di questo metallo. Questo

residuo si scioglie a caldo con acqua leggermente acidulata con acido nitrico, avendo cura d'impiegare la minore quantità possibile di solvente, si riporta quindi la soluzione al volume primitivo e si procede alla determinazione colorimetrica.

Avendo invece constatato la presenza del nichel e del rame, bisogna isolarli dall'uranio, perchè coll'aggiunta di ferrocianuro di potassio, il primo darebbe del ferrocianuro di nichel, che intorbiderebbe il liquido essendo insolubile, ma che potrebbe esser separato colla filtrazione, mentre che il rame in presenza di questo reattivo si trasforma in ferrocianuro di rame di color rosso, il quale essendo prodotto, come quello di uranio, da una reazione sensibilissima, anderebbe ad aumentare l' intensità colorante della soluzione e produrrebbe in tal modo un errore nel risultato, poichè questo rame verrebbe dosato come uranio metallico.

La separazione del nichel e del rame dall' uranio avviene contemporaneamente aggiungendo alla soluzione un eccesso di ammoniaca che precipita tutto l' uranio allo stato di ossido alcalino insolubile in un eccesso di precipitante, mentre che il nichel ed il rame rimangono in soluzione e colorano il liquido più o meno intensamente in azzurro.

Si lascia deporre il precipitato — il che avviene prontamente— si filtra, si lava ripetutamente con acqua fortemente ammoniacale, poi si scioglie il precipitato con acqua bollente acidulata con acido nitrico e si lava il filtro fino a reazione neutra.

Il filtrato si tira a secco a b. m. e quindi si scacciano i vapori ammoniacali, si scioglie il residuo con acqua acidulata con acido nitrico com' è già stato detto, si riporta la soluzione al primitivo volume e si procede alla determinazione colorimetrica.

Per fare la determinazione colorimetrica s' incomincia dal preparare una soluzione di nitrato di uranio che contenga 1 milligrammo di uranio metallico per ogni cm^3. (1). Di questa soluzione

(1) Per titolare questa soluzione si scioglie una certa quantità di nitrato di uranio in un dato volume di acqua (p. es. 1 gr. in 100 cm^3.) ed in una parte di questa soluzione (p. es. 10 o 20 cm^3.) si precipita l' uranio con un eccesso di ammoniaca. Si lava il precipitato con acqua contenente ammoniaca o un po' di sale ammonico, quindi si secca, si calcina e si pesa l' uranio allo stato di

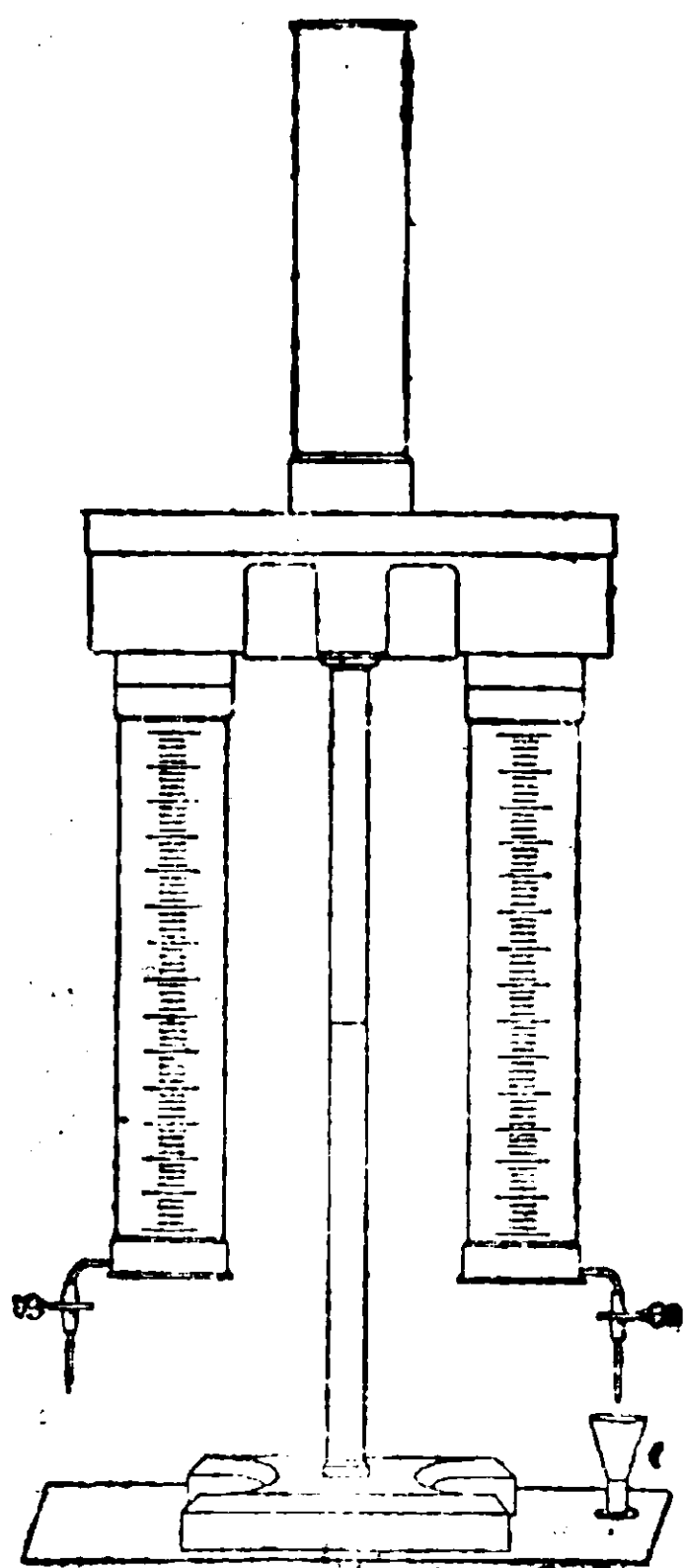
se ne prendono 5 cm^3., vi si aggiunge un po' d' acqua, alcune gocce di ferrocianuro potassico (al 10 %) e si porta il volume a 100 cm^3. Questa è la soluzione tipica che va portata al colorimetro; essa contiene gr. 0,00005 di uranio metallico per ogni cm^3.

La soluzione di nitrato uranico proveniente dal minerale si tratta nello stesso modo e quindi si confronta al colorimetro la sua intensità colorante con quella della soluzione tipica.

Invece di trattare tutta la soluzione col ferrocianuro è conveniente di saggiarne prima una parte, onde non possa verificarsi l'inconveniente di avere un precipitato od una colorazione troppo intensa coll'aggiunta del reattivo suddetto. Se si impiega solo una parte della soluzione si terrà conto naturalmente, nel fare il calcolo, della quantità di minerale cui questa parte corrisponde.

Colorimetro Bruttini

Siccome la soluzione di nitrato d' uranio si altera piuttosto rapidamente per effetto della deposizione di sali basici insolubili, è opportuno di fare subito la sua titolazione e preparare quindi la soluzione tipica.

La soluzione tipica, per lo stato di diluizione in cui si trova, si conserva inalterata per molto tempo, mentre che se fosse più intenso il suo colore si formerebbe dopo un certo tempo un leggero precipitato che ne diminuirebbe in modo notevole l'intensità colorante.

I colorimetri adattati per il metodo descritto sono quelli a due liquidi, com' è infatti quello da me usato e che trovasi quì rappresentato [1].

ossido, il quale contiene 84,77 % di uranio. Conosciuta la quantità di uranio contenuta in 1 cm^3. di questa soluzione è facile diluirla fino a che essa contiene 1 milligr. d'uranio per per cm^3.

(1) Per la descrizione di questo apparecchio e l'istruzione per usarlo vedasi il " Supplemento Annuale alla Enciclopedia di Chimica ", disp. 96, 1891-1892, pag. 467.

Con questo procedimento io ho determinato l'uranio in un quarzo che aveva qua e là piccole macchiette di ittrotantalite, il quale mi fu gentilmente favorito dall'Ill.mo Sig. Prof. Antonio D'Achiardi. La quantità adoperata fu di 90 gr. di quarzo ridotto in polvere e fu trattato con 100 cm^3. di acido nitrico concentrato.

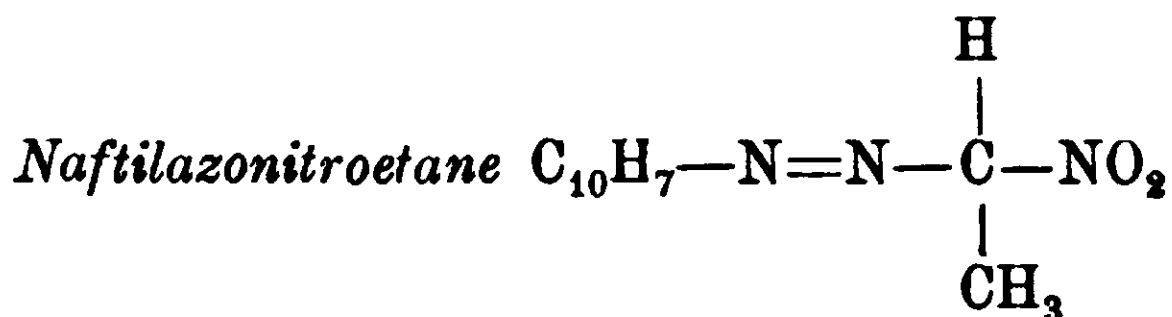
Esso conteneva gr. 0,0027 $^0/_0$ di uranio metallico.

Pisa. R. Scuola Superiore di Agraria.

Su alcuni azocomposti misti;

di G. ODDO e G. AMPOLA.

(*Giunta il 4 ottobre 1892*).

$$\textit{Naftilazonitroetane}\quad C_{10}H_7{-}N{=}N{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}{-}NO_2$$

L' abbiamo ottenuto facendo agire il cloruro di β-diazonaftalina sul sodionitroetane.

Preparammo il cloruro di β-diazonaftalina versando su gr. 14,3 di β-naftilammina (1 mol. in dg.), sospesa in circa gr. 100 di acqua, gr. 31,6 di HCl puro d. 1,15 (2 mol.), ghiaccio e, quando la temperatura fu a circa 0^0, gr. 6,9 di nitrito sodico disciolto in circa gr. 10 di acqua, agitando sempre.

Compiuta la reazione, dopo circa un quarto d' ora di riposo filtrammo e conservammo sempre vicino a 0^0 la soluzione limpida del diazocomposto così ottenuta.

D'altra parte preparammo il sale sodico del nitroetane versando su gr. 4 di NaOH (1 mol.) disciolta in circa 100 cc. di acqua, gr. 7,5 di nitroetane (1 mol.). Su questa soluzione raffreddata con ghiaccio versammo a poco a poco l'altra del diazo, agitando continuamente. Fin dalle prime gocce si forma un precipitato giallo, che subito si rappiglia in fiocchi leggeri, voluminosi e molto abbondanti.

Compita la reazione, raccogliemmo il prodotto su filtro, lo la-

vammo con acqua e quantunque sembrava esente di resina pure ad eliminare qualunque piccola traccia di queste, lo sciogliemmo in potassa molto diluita (circa il 2 %) e da questa soluzione lo riprecipitammo con HCl diluito.

Dopo questo trattamento basta una sola cristallizzazione dall'alcool ordinario per ottenere il composto perfettamente puro.

Dall' alcool cristallizza in magnifiche squame rosse splendenti, di odore grato, che rammenta quello della fragola. È poco solubile nel cloroformio, nel benzolo e nell'etere, un po' più nell'alcool, quasi insolubile nella ligroina. Fonde a 145° decomponendosi bruscamente.

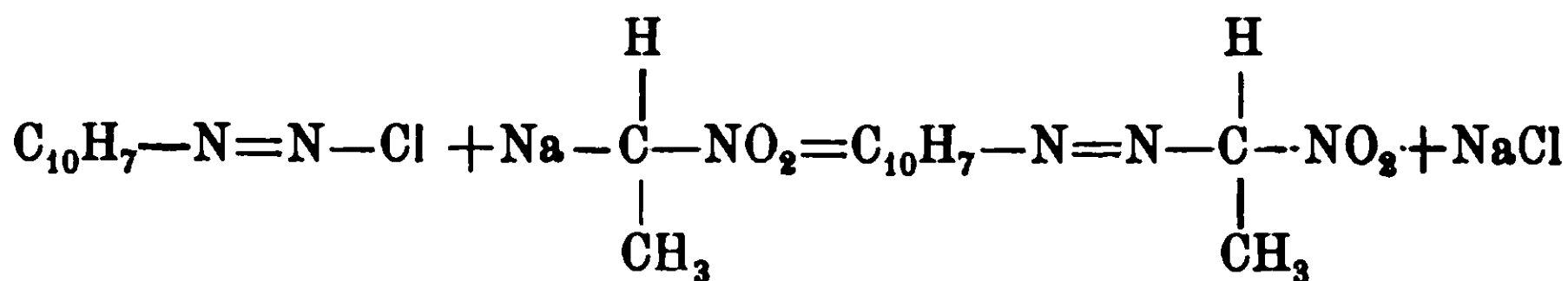
All'analisi :

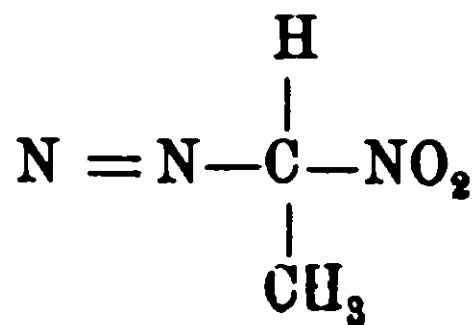
I. gr. 0,3194 di sostanza fornirono gr. 0,7346 di CO_2 e gr. 0,1579 di H_2O.

II. gr. 0,2225 di sostanza fornirono cc. 37,4 di azoto alla temperatura di 28,5 e alla pressione di 755 mm. di mercurio.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_7—N{=}N—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2$
C	62,89	62,88
H	5,49	4,80
Az	18,24	18,34

Con questi risultati analitici non resta alcun dubbio che la reazione sia avvenuta secondo l'equazione :

$$C_{10}H_7—N{=}N—Cl + Na—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2 = C_{10}H_7—N{=}N—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2 + NaCl$$

Il comportamento chimico della sostanza conferma questa costituzione. Difatti quest' azocomposto , come tutti i nitroderivati secondarii della serie grassa, si scioglie negli alcali, come abbiamo visto , ed è capace di dar sali ; ciò è da attribuirsi all' atomo di H del gruppo :

$$N{=}N—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2$$

che acquista proprietà acida per il radicale negativo vicino $-NO_2$.

Inoltre quest' azocomposto dà con la più grande facilità i seseguenti derivati:

$$\beta\text{-}\textit{Naftilazonitrosonitroetane}\quad C_{10}H_7-N=N-\overset{\overset{\displaystyle NO}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-NO_2$$

Lo preparammo sciogliendo gr. 2 dell'azocomposto puro in potassa molto diluita e versando su questa soluzione una quantità uguale di nitrito potassico (grande eccesso su un equivalente) disciolto in poca acqua. Dopo avere agitato alquanto, acidificammo la soluzione con HCl diluito. Si formò un precipitato abbondante polverulento, leggero, che si raccolse alla superficie e che dopo nn po' di riposo raccogliemmo su filtro, lavammo con acqua e cristallizzammo dall'alcool.

Anche questo è un bellissimo prodotto che si presenta in aghi di colore rosso oscuro. Fonde decomponendosi a 141°. Con acido solforico e fenolo dà la nitrosoreazione di Liebermann.

All'analisi:

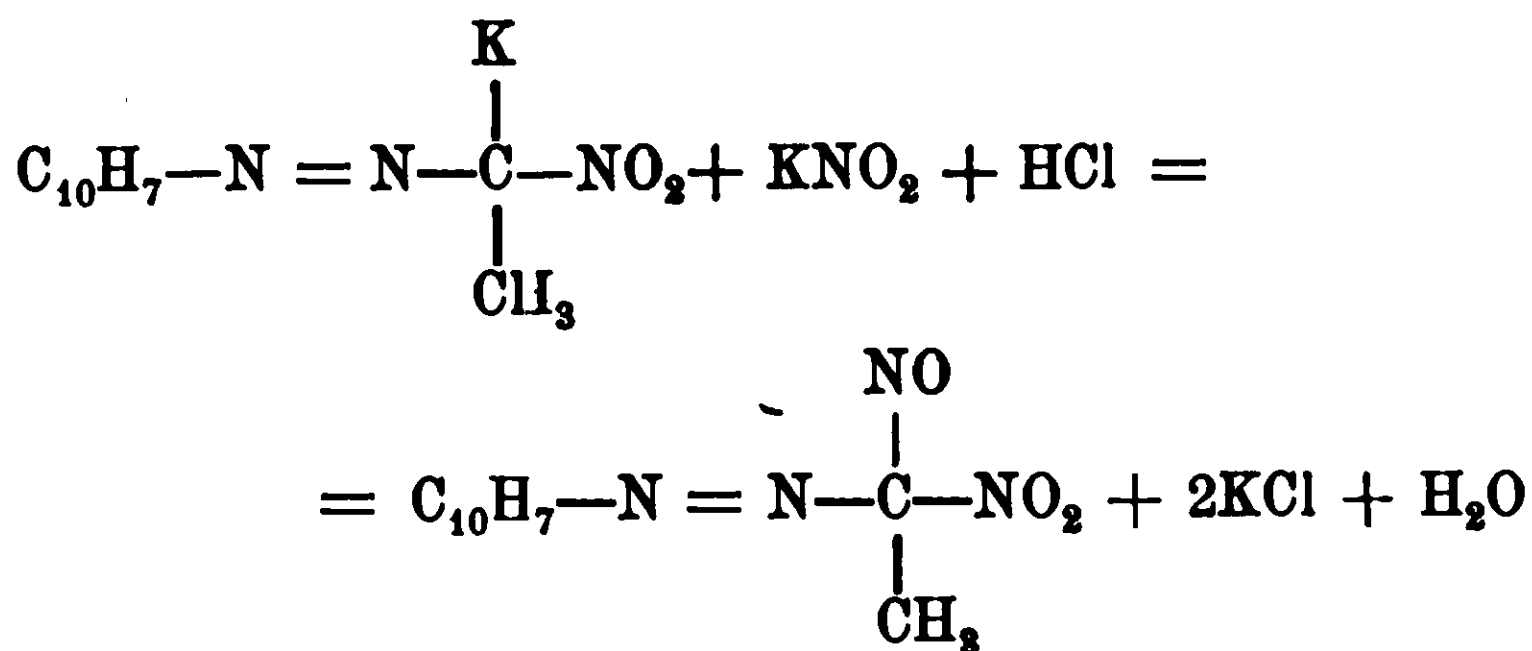
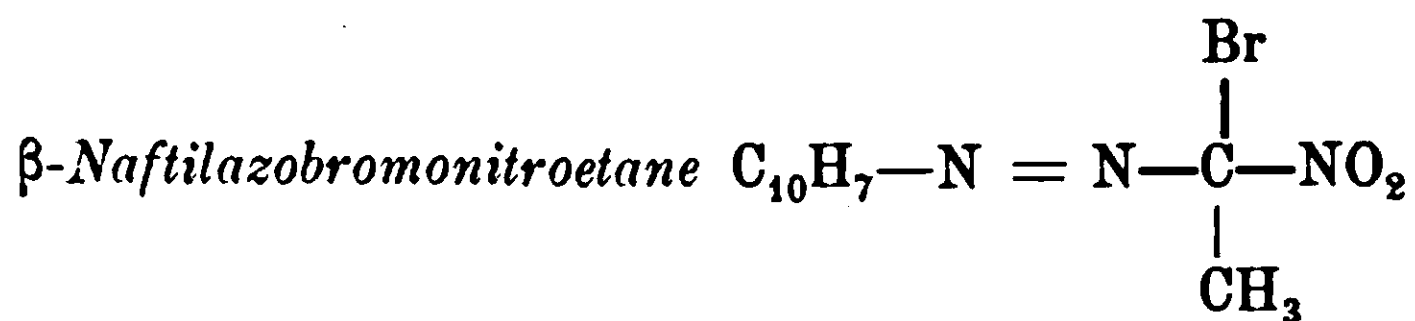
Gr. 0,1606 di sostanza fornirono cc. 35,20 di azoto alla temperatura di 29° e alla pressione di 756 mm.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_7-N=N-\overset{\overset{NO}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-NO_2$
Az	21,91	21,70

La reazione avviene secondo l'equazione:

$$C_{10}H_7-N=N-\overset{\overset{\displaystyle K}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-NO_2+KNO_2+HCl=$$

$$=C_{10}H_7-N=N-\overset{\overset{\displaystyle NO}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}}-NO_2+2KCl+H_2O$$

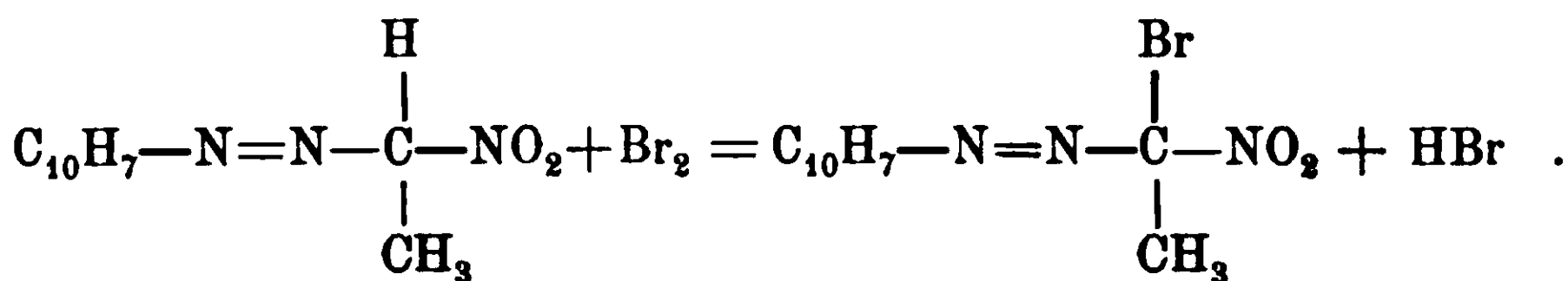
β-*Naftilazobromonitroetane* $C_{10}H_7—N = N—\underset{CH_3}{\overset{Br}{C}}—NO_2$

In circa gr. 100 di alcool assoluto sciogliemmo a caldo gr. 1 di azocomposto e sulla soluzione ancora un poco calda versammo a poco a poco gr. 1 di bromo: si formò subito un precipitato giallo rossastro che dopo una notte di riposo fu raccolto, asciuttato e cristallizzato dall'alcool. Si deposita in pagliette o in aghi giallo-dorati e leggieri. Fonde a 168° decomponendosi. Non è solubile negli alcali.

All'analisi:

Gr. 0,3227 di sostanza fornirono gr. 0,1992 di AgBr.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_7—N=N—\underset{CH_3}{\overset{Br}{C}}—NO_2$
Br	26,24	25,95

Poichè, come abbiamo detto, questo composto è insolubile negli alcali, il Br ha preso il posto dell' H sostituibile coi metalli e la reazione si può rappresentare come segue:

$$C_{10}H_7—N=N—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2+Br_2 = C_{10}H_7—N=N—\underset{CH_3}{\overset{Br}{C}}—NO_2 + HBr \; .$$

Tentando di fare agire nelle medesime condizioni invece di una sola molecola di bromo, due molecole si forma sempre il medesimo composto monobromurato e l'eccesso di bromo reagisce sull'alcool.

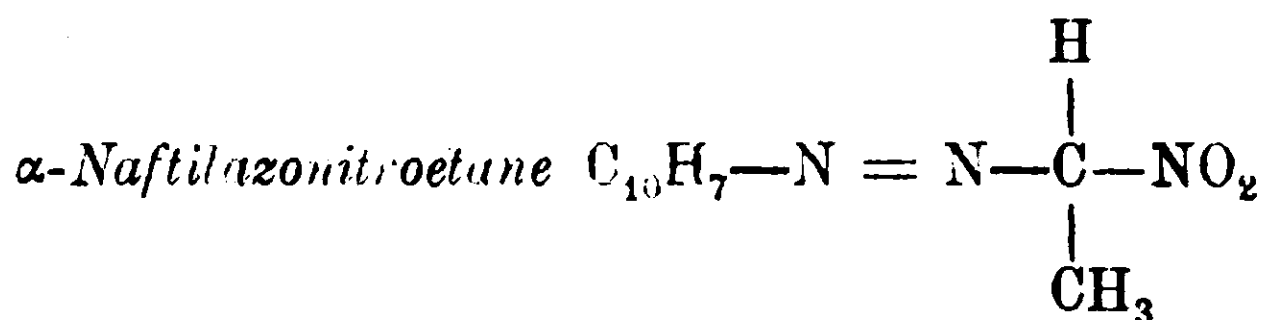
Abbiamo cercato di sostituire questo idrogeno a reazione acida con altri radicali organici, sia acidi, sia basici o con un secondo radicale dei diazocomposti; ma in tutti questi tentativi non siamo riusciti ad ottenere prodotti cristallizzati.

E così col cloruro d' acetile, sia per azione diretta che in soluzione nell'etere assoluto, l'azocomposto si decompone con sviluppo di vapori nitrosi.

Per preparare l' etilderivato abbiamo trattato circa gr. 100 di alcool assoluto con gr. 0,3 di sodio (1 at.), sull' alcoolato sodico formatosi abbiamo versato gr. 1,14 dell' azocomposto (1 mol.) e quando questo s'era disciolto del joduro d'etile nella quantità calcolata. Si lasciò ricadere per 1 ora : ricavammo resina.

Per tentare di ottenere i diazo, sciogliemmo gr. 2,29 dell' azocomposto in potassa diluita e siccome per facilitare la soluzione avevamo adoperato un eccesso di potassa sulla quantità calcolata, neutralizzammo questa a poco a poco con una soluzione diluita di HCl puro, versandone con una buretta sino a che cominciò a manifestarsi il precipitato dell'azocomposto.

Su questa soluzione versammo a poco a poco la quantità calcolata di una soluzione limpida di cloruro di β-diazonaftalina, preparata come è stato esposto precedentemente , tenendo tutto raffreddato a circa 0°. Si formò un precipitato fiocooso giallo-sporco piuttosto abbondante, che raccolto e tentando di asciuttarlo all'aria, diventò resinoso e non siamo riusciti a cristallizzarlo.

α-Naftilazonitroetane $C_{10}H_7—N = N—C(H)(CH_3)—NO_2$

Chi ha fatto [illegible] ricerche [illegible] naftalina s'è [illegible] accorgere che mentre le posizioni α e β [illegible] la [illegible] di Erlenmeyer e Graebe non lasciano prevedere notevoli differenze nel comportamento chimico delle due serie isomere, avviene poi che tali differenze spesso si riscontrino e in modo notevole.

Basta citare in proposito il lavoro di uno di noi sugli acidi β-naftilazoacetacetici [1].

Anche in queste ricerche abbiamo notato simile notevole differenza nelle due serie.

Infatti, adoperando il metodo e le proporzioni indicate per l'isomero β, mentre dalla β-naftilammina abbiamo ottenuto l'azocomposto subito quasi puro e in quantità teorica, per l'isomero α, versando sulla soluzione acquosa raffreddata del composto sodico del nitro-

[1] Gazz. chim. ital. 1891, pag. 264.

etane il cloruro dell' α-diazonaftalina, si forma una colorazione giallo-rossastra e si ottiene un precipitato oleoso dell' apparenza di resina.

Così continua la reazione sino alla fine, per quante cure si adoperino per modificarla. Lasciando un po' in riposo il prodotto della reazione l'olio si rappiglia in massa resinosa.

Raccolta questa e trituratala finamente in un mortaio si scioglie solo in piccola parte in una soluzione diluita di KOH a circa il 2 %. Da questa soluzione con HCl precipita l'azocomposto di colorito giallo-rossastro.

Lo sottoponemmo un' altra volta al medesimo trattamento per meglio purificarlo, lo lavammo poscia con acqua e lo cristallizzammo dall'alcool. Si presenta in isquamette più piccole di quelle dell'isomero β, di colorito rosso-scuro. Fonde tra 105°,5-106°.

Il rendimento è scarsissimo: da gr. 14,3 di α-naftilammina ottenemmo appena gr. 1 dell' azocomposto; il resto del diazo s' era resinificato, e difatti trattando le acque madri della reazione con potassa abbiamo ottenuto un precipitato abbondante di resina.

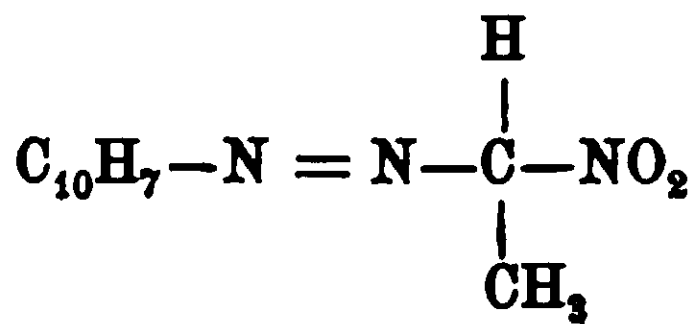
L'azocomposto all'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2050 di sostanza fornirono gr. 0,4730 di CO_2 e gr. 0,0954 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_7—N{=}N—CH(CH_3)—NO_2$
C	62,92	62,88
H	5,16	4,80

Per la scarsezza del prodotto abbiamo tralasciato di preparare derivati descritti per l'isomero β.

La nostra maggiore attenzione fu poi rivolta allo studio dei prodotti di riduzione degli azocomposti descritti. Infatti per un corpo così costituito:

$$C_{10}H_7—N=N—\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}—NO_2$$

si può prevedere che in una prima fase della riduzione l' $—NO_2$ passi in $—NH_2$ dando luogo al nuovo amidoazocomposto, e in una fase successiva si rompa il gruppo azoico —Az=Az—, come avviene sempre nella riduzione di tali composti, dando luogo a due basi amidate, che in questo caso sarebbero una la naftilammina e l'altra la etilidendiammina, base finora sconosciuta e la cui importanza non sfugge ai chimici.

Abbiamo tentato diversi metodi, che accenniamo soltanto, perchè i risultati per la etilidendiammina sono stati finora negativi:

1° Cloruro stannoso sulla sostanza disciolta nell'alcool a leggiero calore—la riduzione avviene subito come lo mostra lo scoloramento che presto sopraggiunge; ma come prodotti siamo riesciti finora ad isolare soltanto la β-naftilammina e un po' d'NH_3.

2° Polvere di ferro e acido acetico—la sostanza in gran parte si resinifica.

3° Azione del solfato ferroso sull'azocompoeto disciolti in eccesso di soluzione di potassa. Risultati identici.

Noi insisteremo sulla riduzione [1] adoperando metodi più delicati che le esperienze altrui e la nostra investigazione ci suggeriranno, spinti come siamo a farlo sia dalla facilità di poter disperre subito degli azocomposti da noi descritti, che dall'importanza dell'argomento se è possibile o no la preparazione per questa via dell'etilidendiammina.

Palermo. Istitato di chimica dell'Università, ottobre 1892.

Sul metodo ebulliometrico di Beckmann per la determinazione dei pesi molecolari;

nota di GIULIO BARONI.

(*Giunta il 10 febbrajo 1893*).

Sulla determinazione dei pesi molecolari mediante l'innalzamento del punto d'ebullizione delle soluzioni non sono state fatte finora

[1] Siccome ano di noi deve allontanarsi da Palermo, rimandiamo per qualche tempo queste ricerche.

esperienze così numerose ed esaurienti come per l'analogo metodo che si fonda sull'abbassamento del punto di congelamento.

Gli studii fatti dal Beckmann col suo ebulliometro hanno solamente l'estensione necessaria a provare l'attendibilità del metodo per la determinazione pratica dei pesi molecolari. Io mi sono proposto invece di eseguire una serie di misure per determinare il comportamento delle diverse sostanze in differenti solventi; onde vedere fino a che grado le osservazioni stiano in armonia con la moderna teoria delle soluzioni.

Cominciai coll'esperimentare con sostanze inorganiche impiegando l'acqua come solvente. Fino dalle prime osservazioni dovetti però convincermi che, operando nel modo descritto dal Beckmann e trascurando cioè l'influenza delle variazioni dello stato barometrico, i pesi molecolari trovati hanno un andamento sensibilmente irregolare, quando si faccia per ogni sostanza una lunga serie di determinazioni a concentrazioni diverse.

Evidentemente perchè in questo caso le misure dieno dei resultati attendibili, la pressione barometrica non dovrebbe variare durante tutto il tempo necessario alle esperienze. Questo però non avviene quasi mai e, come si può rilevare dalle seguenti tabelle in cui sono riportati i dati delle mie esperienze, le variazioni di pressione possono essere abbastanza rilevanti per produrre errori superiori a quelli inerenti al metodo in genere.

Quindi mi proposi di tener calcolo dell'influenza della pressione all'atto delle singole esperienze e correggere in rapporto di questa i punti di ebullizione osservati. Per far questo ho riferito i punti di ebullizione delle diverse successive soluzioni al punto vero di ebollizione che nei singoli casi avrebbe l'acqua bollendo alle pressioni indicate dal barometro.

I pesi molecolari vennero dedotti dalla nota formola

$$m = k \frac{p}{\Delta}$$

in cui Δ significa in questo l'innalzamento corretto.

Al Beckmann non è sfuggita l'azione della pressione sull'andamento delle curve rappresentanti i pesi molecolari di un corpo; e specialmente la notò durante l'autunno tempestoso avuto nel 1889 in Germania. Egli, molto a proposito, propose di mettere vicino

all'apparecchio delle soluzioni un altro contenente il solvente puro, correggendo l'innalzamento colla comparazione dei termometri. Ma poi credette di rinunciare a tale piccola complicazione, riflettendo che i valori dedotti per le prime prove a grandi diluizioni, sono poco alterati da siffatto errore, poichè si può ammettere nella durata dell'esperienza un cambiamento uniformemente progressivo nell'altezza barometrica, e quindi le prime determinazioni di una serie hanno a soffrire in minor grado (1).

Questo però, come è naturale, non vale quando appunto si voglia studiare l'andamento delle curve dei pesi molecolari a concentrazioni diverse e possibilmente elevate.

Considerando la tavola dell' acido borico si vede come la I, II e IV determinazione furono eseguite quasi a pressione costante, non vi sono che alcuni decimillimetri di differenza, eppure l'errore è sensibile quando si trascuri la correzione, pur trattandosi in questo caso solo di pochi millesimi di grado di variazione fra i due incrementi. Se poi lo stato barometrico muta appena di $1^{mm},1$, come nella III concentrazione, l'errore diviene più forte e si noti che questo avviene coll'acido borico, a diluizione abbastanza grande e che per il piccolo peso molecolare di questo corpo, gl' innalzamenti sono rilevanti, sorpassano cioè il decimo di grado e quindi l'errore viene in parte per sè stesso compensato: mentre per un corpo di peso molecolare elevato, ottenendo innalzamenti assai piccoli, alle volte di qualche centesimo appena, l'errore prenderebbe inversamente proporzioni ben maggiori.

Adottata all' incontro la correzione, non si avvertono nei pesi molecolari, corrispondenti alle diverse concentrazioni, variazioni irregolari oppure salti, e, come si vede, nella seconda parte di ogni mia tavola i pesi molecolari permettono di costruire una curva continua.

Quanto ho detto per l' acido borico potrei ripetere a più forte ragione in favore dei rimanenti corpi studiati e principalmente pel cloruro di bario e bromuro di potassio, ove le correzioni in gradi ai punti di ebollizione osservati vanno pel primo dai 2 ai 6 centesimi e pel secondo da un minimo di 1 centesimo ad un massimo di 2 decimi.

(1) Zeitsch. füa Physck. chem. vol. IV, pag. 443.

Acido bor

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. eb. del solvente = $1^0,856$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviazio dal pe molecol normal per 100
42,87	0,4887	1,15	$1^0,944$	$0^0,088$	67,95	4,65	+ 9,5
»	1,0615	2,50	2 ,058	0 ,197	65,98	4,88	+ 6,4
»	1,9488	4,58	2 ,278	0 ,417	57,11	5,64	— 7,8
»	2,9280	6,91	2 ,428	0 ,567	68,87	5,08	+ 2,2

o(OH)$_2$ = 62

Altezza barometrica ridotta a 0°, = 758^{mm},16

Temperatura corrispondente d' ebollizione = 99°,9324

Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente di ebollizione	Correzione in gradi al P. di eb.	P. di eb. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
58^{mm},11	99°,9305	+ 0°,0019	1°,946	0°,090	36,44	4,85	+ 7,16
758^{mm},12	99 ,9309	+ 0 ,0015	2 ,055	0 ,199	65,32	4,93	+ 5,35
759^{mm},34	99 ,9753	— 0 ,0434	2 ,230	0 ,374	63,67	5,06	+ 2,69
758^{mm},01	99 ,9269	+ 0 ,0055	2 ,429	0 ,573	62,76	5,14	+ 1,12

Cloruro di pota

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. eb. del solvente = 1°,864

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
36,94	0,7475	2,02	2°,107	0°,243	43,22	8,96	—41,98
"	1,5255	4,12	2 ,410	0 ,546	39,23	9,87	—47,34
"	2,4272	6,57	2 ,650	0 ,786	43,46	8,91	—41,66
"	3,2786	8,87	2 ,930	1 ,066	43,26	8,95	—41,93
"	4,4501	12,04	3 ,340	1 ,476	42,41	9,13	—43,07
"	5,6856	15,39	3 ,790	1 ,926	41,54	9,32	—44,24
"	7,4200	20,08	4 ,398	2 ,534	41,20	9,40	—44,69
"	9,0914	24,61	5 ,040	3 ,176	40,29	9,61	—45,91

KCl = 74,5

Altezza barometrica ridotta a 0^0 = $758^{mm},00$

Temperatura corrispondente di ebollizione = $99^0,9265$

[...]tezza [...]ome-[...]rica [...]otta [...] 0^0	Temperatura corrispondente di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	P. di eb. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
[...]mm,50	$99^0,9081$	+ $0^0,0184$	$2^0,125$	$0^0,261$	40,24	9,62	—45,98
[...]mm,85	99 ,9577	— 0 ,0312	2 ,379	0 ,515	41,60	9,31	—44,15
[...]mm,26	[illegible]	+ 0 ,0272	2 ,697	0 ,813	42,02	9,21	—43,59
[...]mm,69	9[illegible] ,8783	+ 0, 482	2 ,978	1 ,114	41,40	9,35	—44,4[illegible]
[...]m,76	[illegible] ,8809	+ 0 ,0456	3 ,287	1 ,523	41,10	9,41	—44,83
[...]mm,51	99 ,8717	+ 0 ,0548	3 ,845	1 ,981	40,39	9,58	—45,78
[...]mm,28	99 ,8264	+ 0 ,1001	4 ,338	2 ,634	39,64	9,77	—46,79
[...]mm,24	99 ,8249	+ 0 ,1016	5 ,141	3 ,278	39,03	9,92	—47,61

Bromuro di p

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

Punto di eb. del solvente = 1°,630

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviaz dal pe molecoo norma per 10
38, 32	0,4790	1,25	1°,720	0°,090	72,22	8,56	—39,3
„	0,9536	2,48	1 ,780	1 ,150	85,97	7,22	—27.7
„	1,4298	3,73	1 ,873	1 ,243	79,81	7,75	—32,9
„	2,0272	5,29	2 ,000	0 ,370	74,37	8,31	—37,5
„	2,8615	7,46	2 ,160	0 ,530	78,19	8,48	—38,4
„	3,8145	9,95	2 ,348	0 ,718	72,06	8,58	—89,
38, 35	4,8867	12,74	2 ,526	0 ,396	73,93	8,37	—87,
38, 00	7,0331	18,50	3 ,220	1 ,590	60,50	10,22	—49,1
„	9,4167	24,78	3 ,798	2 ,168	59,43	10,41	—50.1
„	12,0562	31,72	4 ,510	2 ,380	57,26	10,80	—51,0
„	14,3375	37,73	5 ,123	3 ,493	56,16	11,01	—52,8

KBr = 119

Altezza barometrica ridotta a 0° = 751^{mm},35

Temperatura corrispondente di ebollizione = 99,6810

ltezza roma- trica idotta 0°	Tempera- tara oorrisp. di ebollzione	Correzione io gr. al P. di eb.	Ponto di ebollizione corretto della soluzione	Innalza- mento corretto	Peso molecolare corretto	Innalza- mento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
mm,05	99°,6699	+ 0°,0111	1°,781	0°,101	64,37	9,61	—45,88
4mm,24	99 ,6899	+ 0 ,0411	1 ,821	0 ,191	67,48	9,16	—43,29
)mm,14	99 ,6862	+ 0 ,0448	1 ,918	0 ,288	67,34	9,18	—43,41
)mm,20	99 ,6884	+ 0 ,0426	2 ,043	0 ,413	66,60	9,29	—44,10
9mm,90	99 ,6273	+ 0, 0537	2 ,214	0 ,584	66,42	9,31	—44,18
9mm,66	99 ,6188	+ 0 ,0627	2 ,411	0 ,781	66,24	9,34	—44,33
8mm,10	99 ,5604	+ 0 ,1206	2 ,647	1 ,017	65,14	9,49	—45,26
mm,04	99 ,7806	— 0 ,0996	3 ,120	1 ,490	64,56	9,58	—45,74
mm,18	99 ,7858	— 0, 1048	3 ,693	2 ,063	62,41	9,90	—47,55
mm,58	99 ,8724	— 0 ,1914	4 ,819	2 ,689	61,34	10,08	—48,36
mm,53	99 ,9092	— 0 ,2282	4 ,895	3 ,265	60,09	10,27	—49,50

Cloruro di sodi

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = 1°,816

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviazion dal peso moleoolar normale per 100
39, 33	0,4892	1,24	1°,970	0°,154	41,87	7,26	—28,42
"	0,9845	2,50	2 ,170	0 ,354	36,72	8,28	—37,23
"	1,5676	3,99	2 .462	0 .646	32,12	9,47	—45,09
"	2,4551	6,24	2 .855	1 ,039	31,23	9,74	—46,61
"	3,4406	8,75	3 ,349	1 ,533	29,68	10,24	—49,26
"	4,5122	11,47	3 ,795	1 ,979	30,14	10,70	—48,47
"	5,7842	14,71	4 ,488	2 ,672	28,63	10,62	—51,05
"	6,8782	17,49	5 ,068	3 ,252	27,97	10,87	—52,18

aCl = 58,5

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 756^{mm},32$

Temperatura corrispondente d' ebollizione $= 99^0,8646$

ltezza arome-trica dotta a 0°	Temperatura corrispondente di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	P. di eb. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
$5^{mm},27$	$99^0,8260$	$+ 0^0,0386$	$2^0,009$	$0^0,193$	33,40	9,10	42,90
$5^{mm},18$	99 ,8227	+ 0 ,0419	2 ,212	0 ,396	32,82	9,26	43,89
$^{mm},48$	99 ,8706	— 0 ,0060	2 ,456	0 ,640	32,41	9,38	44,59
$6^{mm},79$	99 ,8820	— 0 ,0174	2 ,838	1 ,022	31,75	9,58	45,72
$^{mm},39$	99 ,9408	— 0 ,0762	3 ,273	1 ,457	31,22	9,76	46,63
$6^{mm},95$	99 ,8878	— 0 ,0232	3 ,772	1 ,956	30,49	9,97	47,88
$7^{mm},45$	99 ,9062	— 0 ,0416	4 ,446	2 ,630	29,08	10,45	50,29
$7^{mm},08$	99 ,8927	— 0 ,0281	5 ,040	3 ,224	28,20	10,78	51,79

Cloruro di bar

Calcolato pe

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5,2

P. di ebollizione del solvente = 2°,928

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
44,49	0,7056	1,59	2°,981	0°,058	156,00	6,93	—25,00
44,68	1,4983	8,85	8 ,070	0 ,142	122,67	8,78	—41,02
44,79	2,4085	5,88	8 ,228	0 ,295	94,81	11,41	—54,41
44,97	8,4787	7,72	8 ,840	0 ,412	97,44	11,99	—58,15
45,18	4.6919	10,88	8 ,596	0 ,668	80,80	18,29	—61,15
45,48	6,1654	18,57	8 ,776	0 ,848	83,20	12,99	—60,00

$aCl_2+2H_2O=244$

$aCl_2 = 208$

Altezza barometrica ridotta a 0°, = 761mm,33

Temperatura corrispondente d' ebollizione = 100°,0488

Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	P. di eb. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
60mm,25	100,0091	+ 0°,0397	3°,021	0',098	88,89	12,16	—57,26
759mm,84	99,9942	+ 0, 0546	3 ,125	0 ,197	88,42	12,23	—57,49
760mm,63	100,0231	+ 0 ,0257	3 ,256	0 ,321	87,15	12,41	—58,10
759mm.74	99,9905	+ 0, 0583	3 ,398	0 ,470	85,41	12,66	—58,93
761mm,87	100,0685	— 0 ,0197	3 ,576	0 ,648	83,29	12,98	—59,95
760mm,83	100,0304	+ 0, 0184	3 ,794	0 ,866	81,48	13,27	—61,30

Esaminando i risultati delle mie determinazioni, si nota prima di tutto che i pesi molecolari decrescono coll'aumentare delle concentrazioni, tanto per l' acido borico, che ha un comportamento normale, quanto per gli altri corpi che sono elettroliti in soluzione acquosa e danno perciò innalzamenti molecolari troppo grandi. Questo fatto risulta anche dalle esperienze di Beckmann, ma apparisce meno chiaro per l'irregolare andamento dei pesi molecolari dedotti a concentrazioni diverse (1).

In alcuni casi (KCl, KBr) si nota poi che la diminuzione è preceduta, per concentrazioni minime, da un accrescimento. Anche in questi casi però coll'aumentare delle concentrazioni i pesi molecolari diminuiscono.

Il numero dei corpi esaminati ed i dati da me raccolti è troppo esiguo, perchè io mi senta ora nell' obbligo di interpretare tale fatto.

Siccome per la maggior parte dei solventi usati nelle determinazioni ebulliometriche non esistono tabelle che diano le temperature d'ebollizione relative alle pressioni ridotte a 0°, la correzione da me eseguita col calcolo, per quelli, riescirebbe impossibile. Ma si potrà allora introdurre sperimentalmente in modo facile, come trovai suggerito dal Beckmann e come già io aveva pensato, comparando ad ogni prova i termometri immersi l'uno in un apparecchio col solvente, l'altro in un secondo colla soluzione.

Insisto sul valore delle correzioni dipendenti dallo stato barometrico, perchè nelle ricerche su corpi nuovi, ad esempio gli organici, costituiti alle volte in molecola complessa o multipla, i risultati acquistano un' attendibilità superiore; eppoi perchè tracurandole si vengono a circoscrivere i confini ad un metodo forse [illegible]ettibile di apportare servigi inaspettati.

[illegible]eggo in un conciso Relata della Chemiker-Zeitung di [illegible] che il signor J. Sakurai ha leggermente modificato l' [illegible]ometro di Beckmann, guidando per mezzo di un semplice appa[illegible] o una corrente di vapore nel liquido bollente; e regolandone la quantità per l' altezza della fiamma. L' autore ottiene, come viene riferito, risultati meravigliosi: la temperatura raggiunta dalla soluzione,

(1) Zeitsch. für Physik. chem. vol. IV, pag. 449, 453, 454, 459 e 460. Idem. vol. VIII, pag. 227,

rilevata su di un termometro sensibilissimo, che indica ancora $^{1}/_{1000}$ di gr., è a un dipresso stazionaria e quindi in tal modo viene tolta affatto, siccome il Sakurai asserisce, la difficoltà di un'esatta determinazione del punto di ebollizione che finora presentava il metodo di Beckmann [1].

Quantunque io non abbia mai avvertito nelle mie esperienze coll'acqua delle oscillazioni nella temperatura massima superanti i due o tre millesimi di grado, credo che per solventi più sensibili a piccole variazioni di calore, l'uso di un apparato che porti il descritto vantaggio sia indispensabile.

Costretto per una grave ferita ad una mano ad interrompere per qualche tempo le mie ricerche, credetti utile di comunicare in una nota preliminare i fatti finora osservati.

Quando potrò riprendere lo studio, rivolgerò le ricerche, nel modo che ho esposto, anche su corpi non elettroliti ed in altri solventi; così con un corredo maggiore di determinazioni si potrà ricavare qualche regola generale sul comportamento delle soluzioni al loro punto di ebullizione in relazione con la teoria di van't Hoff e d'Arrhenius.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, 1 febb. 1893

Dosamento del cromo nei prodotti siderurgici ;

nota di G. GIORGIS.

(*Giunta il 17 febbrajo 1893*).

Dacchè M. Fremy fece notare le buone qualità che il cromo comunica all'acciajo, questo metallo prese un posto nella metallurgia del ferro e molti studî vennero fatti sull'argomento.

Il dosamento del cromo per conseguenza veniva ad assumere una grande importanza e si spiega quindi come diversi metodi siano stati studiati e proposti.

(1) Chemiker-Zeitung, N. 103, 24 dicembre 1892; Chemisches Repert.

Se si tratta di determinare il cromo in un prodotto siderurgico che ne contenga una quantità rilevante, allora i metodi per pesata si prestano abbastanza bene; non così nel caso di un acciajo in cui il cromo raggiunge al massimo l'1 $^1/_2$ od il 2 $^0/_0$, con un minimo di una frazione di unità; nel qual caso un errore realmente piccolo, viene ad aumentare di molto; d'altra parte pei metodi per pesata occorre un tempo sempre considerevole ed una perizia non comune.

Queste ultime considerazioni furono quelle che indussero diversi autori a tentare di applicare a tale dosamento i processi volumetrici.

Avendo avuto occasione di studiare anch'io l'argomento, ne descrivo uno che mi ha dati ottimi risultati.

Il mio metodo è basato sulla reazione osservata da Reynoso e così da lui espressa [1] :

" Si l'on ajoute à une dissolution de sesquioxide de chrome dans " l'hydrate de potasse, une dissolution de hypermanganate de po- " tasse, il se forme du chromate de potasse et il se sépare de l'hy- " drate de sesquioxide de manganèse ".

Fatta quindi la soluzione del mio prodotto metallurgico cromato, nel modo che dirò in seguito lo tratto con idrato di potassio, fino a reazione decisamente alcalina e poi con permanganato di potassio in eccesso, a caldo.

In questo modo tutto il ferro resta precipitato allo stato di idrato , il manganese allo stato di biossido ed il cromo si ossida passando a cromato di potassio che resta disciolto.

Si trattava di scomporre l'eccesso di permanganato di potassio ed io dapprima ciò facevo basandomi sulla proprietà del cloruro d'ammonio di reagire sul permanganato potassico a caldo.

Per la buona riuscita del metodo bisognava però che dopo che io avevo scomposto il permanganato, eliminassi l'eccesso di cloruro d'ammonio mediante l'idrato di potassio ciò che richiedeva molto tempo; inoltre la formazione di cloruro di potassio , che si aveva in abbondanza come prodotto di tale reazione, danneggiava quelle che seguono; su cui il mio metodo è basato; per cui dovetti cercare un altro mezzo di scomposizione del permanganato.

[1] H. Rose, " Traité de Chimie analytique ". Analyse qualitative I, p. 362.

Tentai allora l' impiego dell' acqua ossigenata che in soluzione alcalina non ha reazione alcuna sul cromato, mentre scompone istantaneamente il permanganato.

Dopo il trattamento coll'acqua ossigenata avevo così un liquido che conteneva tutto il cromo, come cromato di potassio ed un precipitato che conteneva tutto il ferro ed il manganese; portavo allora il tutto ad un volume noto e per filtrazione mediante filtro secco, ne separavo una parte aliquota, che acidificavo con acido solforico, riducendo poi con anidride solforosa il cromato a sale di cromo.

Scaldavo per scacciare l'eccesso di anidride solforosa e per concentrare, poichè nel caso di un acciajo, che como si sa è poco ricco in cromo, bisogna avere un liquido concentrato per la buona riuscita della determinazione.

Riportavo allora ad un volume noto, ed in ultima analisi venivo così ad avere una parte aliquota del cromo contenuto nel mio acciajo sciolta in un volume conosciuto ed allo stato di sale di cromo.

Giunto a questo punto mi sono servito di uno studio praticato fin dal 1881 da Ed. Donath (1).

Questo studio è fondato sul fatto che quando una soluzione di sesquiossido di cromo nell'idrato di potassio si aggiunge ad una soluzione di permanganato di potassio, si separa dell'idrato di biossido di manganese [Reynoso (2)].

Il fine della reazione è segnato dalla colorazione giallo d' oro che assume il liquido, dovuta alla formazione del cromato di potassio.

Siccome il Donath non descrive i particolari dell' operazione, e tace sul modo di preparare il liquido titolato di permanganato, dovetti intraprendere apposite esperienze che quì riferisco.

Io ho trovato che si ottiene un liquido adatto allo scopo, impiegando gr. 40 di carbonato di potassio e gr. 0,5 di idrato per

(1) Ed. Donath, " Ueber eine volumetrische Bestimmung von Chrom und Mangan ueber Eisenoxyd und Thonerde, Berichte der Deutschen ecc. XIV-I, pag. 982.

(2) H. Rose, " Traité de Chimie analytique. Analyse qualitative, I, pag. 362.

ogni litro di reattivo. Riguardo alla titolazione io procedevo nel modo seguente:

Preparato il liquido di permanganato un po' più forte del richiesto sciogliendo gr. 6 di questo sale per ogni 1000 cc. di acqua distillata in cui erano preventivamente sciolte le sovradette quantità ponderali di carbonato e di idrato potassico; preparavo d'altra parte una soluzione contenente il 12 $^0/_{00}$ di acido ossalico, soluzione che avevo cura di acidulare prima con gr. 36 di acido solforico, quantità di acido più che suficiente a salificare i gr. 40 di carbonato potassico, e gr. 0,5 di idrato.

Volli allora provare se la reazione quantitativamente procedeva nello stesso modo, sia facendo bollire il permanganato e versandovi, mentre bolliva, la soluzione di acido ossalico, sia facendo la stessa cosa a freddo.

Nel primo caso prendevo in una capsula cc. 10 della soluzione di permanganato, e mentre bolliva versavo cc. 12 della soluzione di acido ossalico; ottenevo subito la scolorazione del permanganato, allora cessavo di far bollire e versavo a goccia a goccia una soluzione di permanganato N/10 comune fino ad avere la colorazione permanente; ne impiegai in due determinazioni successive cc. 3,8 per ciascuna.

Nel secondo caso prendevo cc. di soluzione di acido ossalico, e poi a goccia a goccia vi versavo la soluzione di permanganato, perchè facendo il contrario non si aveva reazione senza riscaldare. Rititolavo allora l'eccesso di acido ossalico mediante la soluzione di permanganato N/10 comune, e ne impiegai in due determinazioni successive cc. 3,8 per ciascuna, ossia la stessa quantità che nel primo caso.

Questa identità di risultati mi provava che durante l'ebullizione che si deve praticare per eseguire il metodo di dosamento del cromo, il permanganato non si altera minimamente.

Dai risultati ottenuti mediante le surriferite determinazioni mi era completamente nota la quantità ponderale di permanganato contenuta nel liquido da me preparato, e quindi mi riusciva facilissimo ridurlo ad essere N/10, mediante l'aggiunta della quantità voluta di acqua distillata.

Ciò premesso ecco i particolari del processo che io propongo:

Nel caso di un acciajo ne prendo gr. 10 e li tratto con un mi-

scuglio di 3 volumi di acido solforico (densità 1,13) ed 1 volume di acido nitrico (densità 1,14) come consiglia Volhard [1]. La soluzione come fa notare l'autore avviene in pochi minuti e quando è completa porto ad un litro con acqua distillata.

Di questa soluzione ne prendo 250 cc. e li tratto con idrato sodico fino a reazione alcalina; allora ossido con permanganato potassico a caldo fino ad avere nettamente la colorazione rossa.

Bisogna badare che il liquido non sia troppo alcalino per evitare la formazione di manganato potassico verde; nel caso che questo siasi formato bisogna cercare di scomporlo.

Lascio raffreddare, tolgo l' eccesso di permanganato mediante l'acqua ossigenata e verso il tutto in un pallone di 500 cc. portando a 500 cc. con acqua distillata.

Filtro per filtro secco 400 cc.; questi mi staranno a rappresentare 200 cc. della soluzione primitiva dell'acciajo.

Acidifico con acido solforico, riduco con SO^2 e concentro fino a 200, oppure a 100 cc. a seconda della quantità di cromo contenuta nell'acciajo.

In tal modo ho il liquido preparato per applicare il metodo sopracitato proposto da Donath.

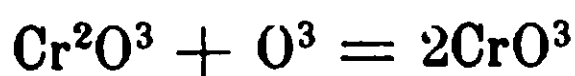
Pongo in una capsula di porcellana un certo numero di cc. di permanganato N/10 preparato nel modo anzidetto, per es. 10 cc., poi scaldo e mentre bolle vi faccio scendere la mia soluzione di sale di cromo da un'apposita buretta.

La soluzione di permanganato va man mano scolorandosi, e prendendo una colorazione rossastra risultante di quella rossa del permanganato e di quella gialla del cromato; colorazione che diminuisce d'intensità per l'aggiunta del sale cromico; finchè quando il permanganato sia tutto scomposto il liquido diviene giallo d'oro.

Il calcolo del percentuale di cromo è allora facilissimo. Sapendo quanti cc. di permanganato si erano posti nella capsula, sarà facile sapere la quantità di ossigeno che esso poteva dare, poichè ogni cc. di permanganato N/10 ne dà gr. 0,0008. Saputa poi la

(1) " Zur Scheidung und Bestimmung des Mangans „ von J. Volhard. — Justus Liebig's Annalen Band 198-199, 1879, pag. 352.

quantità di ossigeno si deduce quella di cromo basandosi sulla reazione:

$$Cr^2O^3 + O^3 = 2CrO^3$$

da cui risulta che 104 di cromo hanno bisogno per passare a cromato di 48 di ossigeno, per cui chiamando *a* il quantitativo di ossigeno si ha:

$$104 : 48 = x : a$$

x ne rappresenterà dunque in grammi il quantitativo di cromo contenuto nel numero di cc. di soluzione di sale di cromo impiegata e ne sarà facile calcolarne allora il percentuale nell'acciajo.

Nel caso di una ghisa con molto cromo, si può sciogliernе una quantità minore, a seconda della ricchezza in cromo; nulla però impedisce di tener formo il peso della ghisa da sciogliersi, purchè si aumenti in proporzione del cromo il quantitativo di permanganato di potassio con cui si ossida il sale di cromo.

Nel caso di ferro cromato, questo non è attaccato dal miscuglio di acido solforico ed acido nitrico.

Io provai ad impiegare acido solforico e bromo, ma nemmeno con questo miscuglio riuscii ad avere la soluzione, dovetti pertanto ricorrere alla fusione con carbonato potassico e nitrato di potassio.

A dare un'idea della bontà del metodo riporto quì alcune analisi; anzitutto di una soluzione contenente:

Solfato ferrico.

Cloruro cromico [1].

Solfato di manganese;

ed ottenuta sciogliendo le quantità sottonotate dei detti sali purissimi e poscia di alcuni acciai analizzati prima per pesata.

Come si vedrà dai risultati quì sotto trascritti, il metodo non

[1] Ho impiegato il cloruro cromico verde invece del solfato, poichè mi fu favorito purissimo dal Dott. G. Marchetti a cui aveva servito per uno studio „ Sul comportamento crioscopico delle soluzioni acquose del cloruro cromico violetto e del cloruro cromico verde „. (Rendiconti Acc. Lincei, vol. I, serie 5ª, 1° semestre 1892).

lascia quanto all' esattezza nulla a desiderare; non monta poi che io faccia notare che il tempo impiegato col metodo da me proposto non può per nulla paragonarsi con quello che occorre per uno qualunque dei metodi per pesata.

Riguardo alle soluzioni di sali di ferro, manganese e cromo, io ho cercato di sciogliere in 1000 cc. le quantità di essi che si produrrebbero sciogliendo gr. 10 di acciaio. Il percentuale quindi del cromo, sia nel caso di soluzioni di sali, quanto nel caso di acciaj, si deve rapportare al peso dell'acciaio e non al volume delle soluzioni.

Solfato ferrico	gr. 50,000	
Solfato manganoso	„ 0,377	
Cloruro cromico	„ 0,5807	Cr gr. 0,1133

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 cc.

		trovato %		calcolato %
1ª determinazione	Cr	1,14	Cr	1,13
2ª „	Cr	1,15	Cr	1,13

Cloruro ferrico	gr. 28,000	
Solfato manganoso	„ 0,377	
Cloruro cromico	„ 0,5137	Cr gr. 0,1002

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 cc.

		trovato %		calcolato %
1ª determinazione	Cr	1,10	Cr	1,002
2ª „	Cr	1,08	Cr	1,002

Cloruro ferrico	gr. 12,000	
Solfato manganoso	„ 0,512	
Cloruro cromico	„ 10,00	Cr gr. 1,95

si sciolsero in acqua distillata portando a 1000 cc.

		trovato %		calcolato %
1ª determinazione	Cr	19,63	Cr	19,50
2ª „	Cr	19,58	Cr	19,50

Grammi 10 di acciaio cromato si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 cc.

	metodo volumetrico Cr %	metodo per pesata Cr %
1ª determinazione	1,12	1,04 (1)
2ª "	1,09	1,04

Gr, 10,0018 di acciaio stesso si sciolsero nel noto miscuglio di acido solforico e nitrico e si portò a 1000 cc.

metodo volumetrico Cr %	metodo per pesata Cr %
1,12	1,04

Potrei riportare altre numerose determinazioni da me fatte, ma credo che quelle riportate sieno più che sufficienti a dare un'idea della bontà del metodo che propongo.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Ricerche sui composti pirazolici;

nota di O. SEVERINI.

I derivati del pirazolo hanno caratteri che li riavvicinano da una parte ai derivati del pirrolo, come la sostituzione dell'idrogeno metinico coi radicali acidi (2), dall'altra posseggono pure una somma di caratteri che li riannoda alla piridina. Basta citare la facilità colla quale danno cloroplatinati, e come questi abbiano la proprietà di perdere acido cloridrico, dando composti platino-pirazolioi insolubili e stabilissimi che, a parte la minor quantità di cloro contenuta, possono paragonarsi al composto di Anderson, derivante dalla piridina (3).

Per accrescere le nostre cognizioni sul comportamento di questo nucleo carboazotato ho intrapreso, per consiglio del prof. Balbiano,

(1) R. Fresenius, " Traité d'analyse chimique quantitative. „ 4ª edizione francese, pag. 493 e 494.

(2) Gazz. chim. T. XIX, pag. 134.

(3) Rend. Acc. Lincei vol VII, 2° sem., pag. 26.

lo studio dell' azione degli ipocloriti alcalini sul 1-fenilpirazolo, e sul 1-fenil-4-bromo-pirazolo.

Le belle ricerche di G. Ciamician e Silber [1] hanno stabilito che l'ipoclorito sodico in soluzione diluita (25-50 $^0/_{00}$ di cloro attivo) reagendo sul pirrolo produce tetracloropirrolo, acido bicloromaleico e ammoniaca, mentre soluzioni più concentrate (90 $^0/_{00}$) danno ammoniaca ed acido bicloroacetico.

Se invece si fa gorgogliare una corrente di cloro in una soluzione alcalina di piridina raffreddata, si ha, secondo H. S. Reiser [2], sviluppo di azoto e si produce cloroformio ed acido bicloroacetico, ma non si forma un prodotto di sostituzione clorurato della piridina.

Il 1-fenilpirazolo si comporta il modo intermedio dando un prodotto mono-sostituito, il

1-fenil-cloro-pirazolo

Gr. 2,7 di 1-fenilpirazolo si sono scaldati a b. m. con cc. 150 di una soluzione d'ipoclorito sodico, contenente il 50 $^0/_{00}$ di cloro attivo , per circa 8 ore. Sul collo del pallone si è depositata una sostanza cristallizzata in aghi splendenti molto volatili ; perciò bisogna , per non aver perdite , munire il pallone di un refrigerante.

Ho separata la nuova sostanza mediante la distillazione in corrente di vapore, estrazione con etere, e ricristallizzazione dall'alcool del prodotto distillato.

All'analisi diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,114 di sostanza calcinata con CaO o Na^2CO^3 richiesero di soluzione N/10 di $AgNO^3$ cc. 6,50.

II. gr. 0,1286 diedero a 7^0 e 754^{mm},5 cc. 16,8 di azoto.

	trovato	calcolato per $C^9H^7N^2Cl$
I. Cl $^0/_0$	20,02	19,88
II. N „	15,72	15,69

Il 1-fenil-cloro-pirazolo cristallizza dall'alcool in belli aghi bian-

(1) Gazz. chim. T. XVI, pag. 19.

(2) Berl. Ber. Ref. T. XX, pag. 104.

chi setacei che sublimano facilmente. Fonde alla temperatura di 75-75°,5. È insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool, nell'etere, ed anche, a caldo, nell' alcool acquoso (volumi eguali di alcool concentrato ed acqua).

L' atomo d' idrogeno che viene sostituito dal cloro è con molta probabilità quello in posizione (4) e ciò per due ragioni :

1° Perchè è l'atomo d'idrogeno più reazionabile del nucleo.

2° Perchè avendo fatto reagire sopra 5 grammi di 1-fenil-4-bromo-pirazolo 300 cc. di soluzione d'ipoclorito sodico contenente parimenti il 50 °/₀₀ di cloro attivo, ho riottenuto, operando tanto a freddo quanto a caldo, gr. 4,60 dello stesso composto bromurato fusibile a 80°,5.

Non ho potuto riscontrare la presenza di composti di natura acida, sia in questo caso, che nel caso precedente dell'1-fenil-pirrazolo.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico;

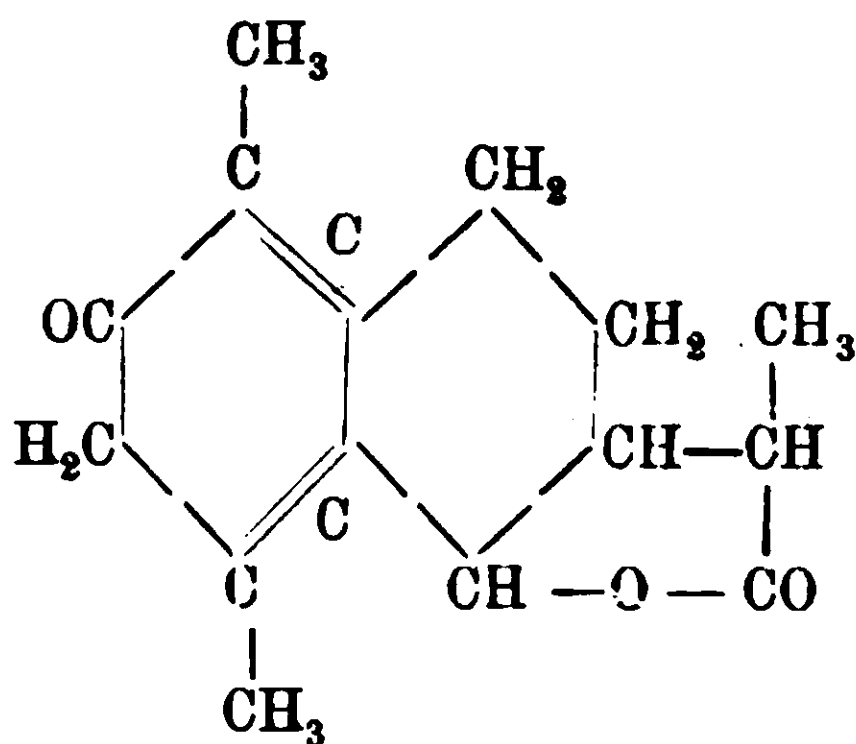
nota di S. CANNIZZARO e P. GUCCI.

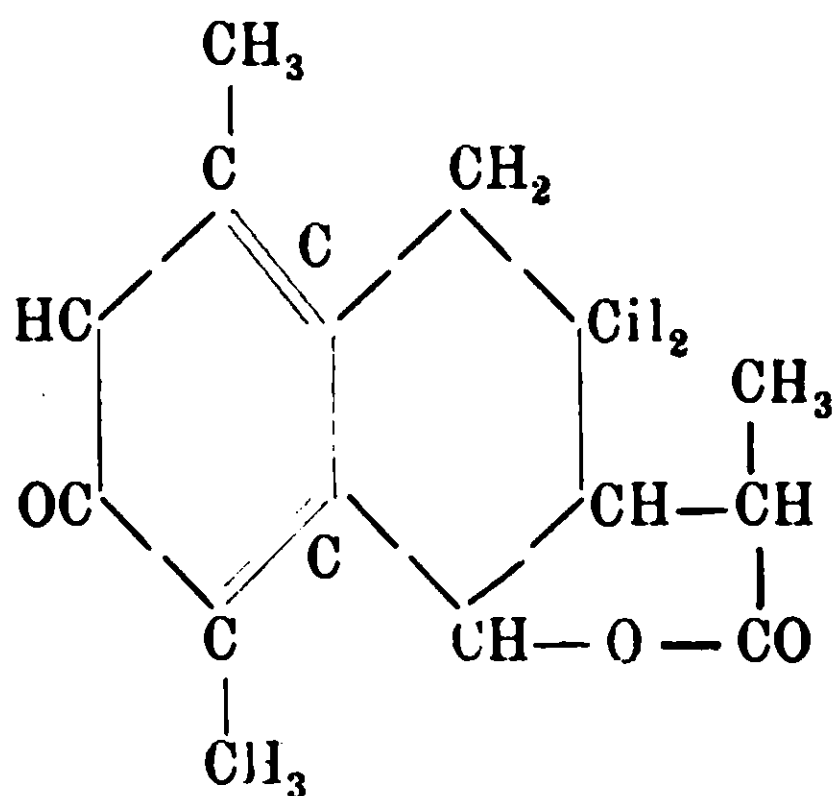
Lo studio dell' acido santonoso [1] fatto da uno di noi, ha dimostrato che la santonina è il lattone dell' acido santoninico e questo un derivato della esaidrodimetilnaftalina con due metili in posizione *para* e contenente un CO cetonico, un ossidrile alcoolico o fenico ed una catena laterale, residuo dell'acido propionico.

Lo studio fatto dall'altro di noi e dal Grassi sui derivati della santoninossima e del santoninidrazone [2] ha confermato la suddetta costituzione della santonina ed avendo meglio stabilito la posizione relativa nei due anelli del nucleo naftalico, del CO cetonico e della catena laterale in rapporto ai due metili e fissato definiti-

[1] Gazz. chim. ital. t. XIII, 1888.
[2] P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. t. XXII, voi. I, 1892.

vamente la posizione *para* dei metili stessi, ha condotto a rappresentare la santonina colla seguente formula di struttura:

```
           CH3
           |
           C        CH2
         /  \\  C  /   \
     OC /     \\  /     \ CH2   CH3
       |        |        |       |
     H2C\       |\       /CH—CH
          \   //C \    /        |
            C       CH —O — CO
            |
           CH3
```

Ora però, per mettere questa formula in accordo coi fatti che esporremo, noi vi scriviamo il CO nel posto adiacente secondo lo schema

```
           CH3
           |
           C        CH2
         /  \\  C  /   \
     HC /     \\  /     \ CH2
       |        |        |     CH3
       |        |        |       |
     OC \       |\       /CH—CH
          \   //C \    /        |
            C       CH— O — CO
            |
           CH3
```

senza che, per questo, vengano minimamente turbate le considerazioni già fatte dal Gucci e dal Grassi nella Memoria pubblicata da loro (1).

I risultati che pubblichiamo in questa nota, ottenuti dallo studio dei derivati dell' acido fotosantonico, danno nuovi argomenti in favore di tale formula.

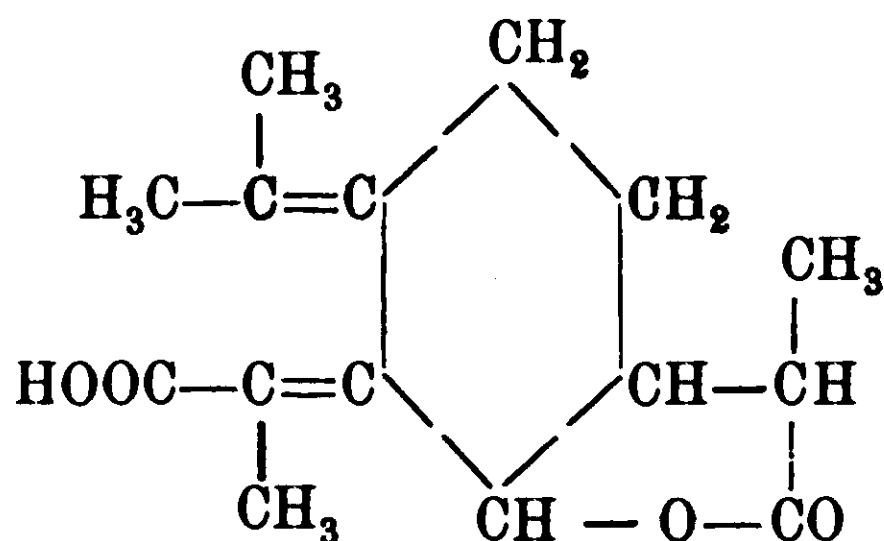
Il dott. Villavecchia ha dimostrato (2) che l'acido fotosantonico disseccato a 100° contiene il gruppo lattonico come la santonina

(1) Gazz. chim. ital. XXII, vol. I, 1892.

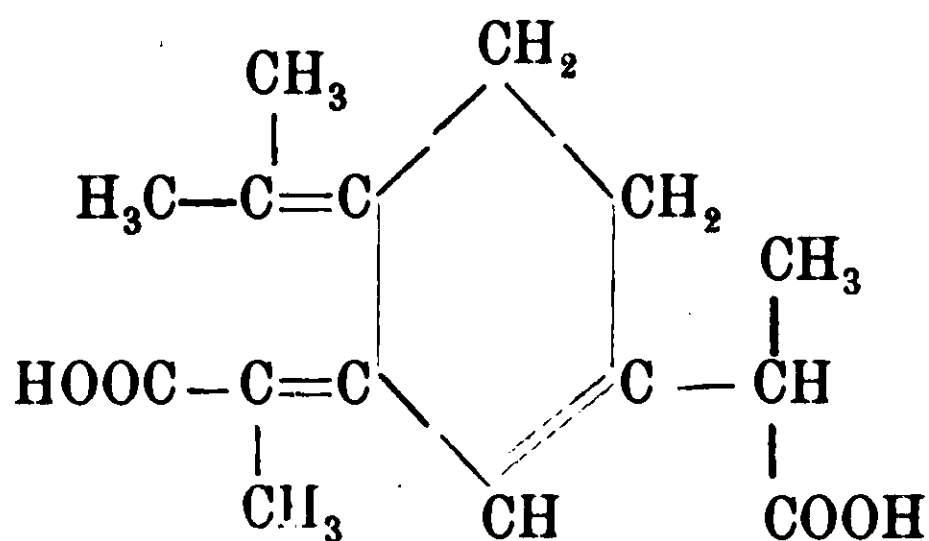
(2) Rend. Acc, Lincei 1885, p. 722.

e che si forma da questa per la fissazione degli elementi dell'acqua sotto l'azione della luce, aprendosi uno degli anelli nel nucleo naftalico nel punto del CO cetonico.

Adottando per la santonina la formula sopra indicata, l'acido fotosantonico seccato a 100⁰ deve essere dunque rappresentato così:

```
            CH3      CH2
             |      /   \
   H3C—C=C/         \CH2
                |           |         CH3
                |           |          |
HOOC—C=C\          /CH—CH
             |       \   /             |
            CH3      CH — O—CO
```

salvo la disposizione dei doppi legami su cui per ora non ci possiamo pronunciare.

Lo stesso Villavecchia ha già ottenuto per l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico l'acido deidrofotosantonico [1], acido bibasico la cui costituzione, in rapporto alla sopra indicata formula dell'acido fotosantonico, deve ora esprimersi nel modo seguente:

```
            CH3      CH2
             |      /   \
   H3C—C=C/         \CH2
                |           |         CH3
                |           |          |
HOOC-C=C\          //C — CH
             |       \   //            |
            CH3      CH            COOH
```

Noi abbiamo ripreso lo studio di questo acido e confrontando, innanzi tutto, l'azione dell'acido cloridrico sull'acido fotosantonico, con quella dell'acido cloridrico stesso sui due isomeri iposantonina ed isoipo-santonina [2], anche essi lattoni, abbiamo visto che pro-

(1) Rend. Acc. Lincei 1885, p. 724.

(2) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. t. XXII, voi. I, 1892, pag. 23.

cede egualmente formandosi due acidi isomeri, uno attivo sulla luce polarizzata che chiamiamo *deidrofotosantonico attivo* od uno inattivo che chiamiamo *acido deidrofotosantonico inattivo.*

La composizione di questi due acidi corrisponde con quella trovata dal Villavecchia per l'acido deidrofotosantonieo da lui descritto, acido che doveva essere la miscela dei due, come si può rilevare dai punti di fusione e dal potere rotatorio specifico.

L'azione dunque dell' acido cloridrico, anche sull' acido fotosantonico si localizza al gruppo lattonico. Abbiamo riscontrato la formazione di un etere clorurato intermedio instabilissimo che svolge acido cloridrico anche alla temperatura ordinaria, e questo si forma di preferenza quando si fa agire l'acido cloridrico lentamente sulla soluzione alcoolica di acido fotosantonico ben raffreddata. Però di questo etere non ci siamo occupati ed abbiamo preparato gli acidi deidrofotosantonici col processo già descritto dal Villavecchia operando come segue.

Gr. 25 di acido fotosantonico venivano disciolti nell' alcool a 90^0 e vi si faceva passare una corrente di acido cloridrico gassoso fino a rifiuto, mantenendo il tutto freddo. Poi si scaldava presso all'ebollizione e si distillava l' alcool nel vuoto. Il residuo oleoso, che era la miscela degli eteri dei due acidi deidrofotosantonici veniva lavato a freddo con soluzione di carbonato sodico diluito e quindi estratto con etere. L'estratto etereo, dopo averne distillato l' etere veniva saponificato bollendolo per più ore con soda alcoolica assai concentrata, quindi, sostituito l' alcool con acqua, veniva trattato con acido cloridrico in eccesso col quale si precipitava una sostanza gialla, molle, che in breve diveniva cristallina.

Tale sostanza veniva fatta cristallizzare un paio di volte nell'etere per privarla completamente della materia resinosa che la rendeva gialla e quindi sottoposta a ripetute ed accurate cristallizzazioni frazionate nell'etere, mediante le quali si giunge a fare cristallizzare prima l'acido attivo.

Abbiamo ripetutamente osservato che anche coll' acido fotosantonico si verifica ciò che fu già osservato da uno di noi e dal Grassi nella preparazione degli acidi biidro-santinici (1), cioè che

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892, pag. 28.

più si spinge l'azione dell'acido cloridrico, meno acido attivo si ottiene; di più che l'acido attivo, già separato, quando si sottoponga nuovamente all'azione dell'acido cloridrico, e in special modo se si agevoli l'azione di questo col riscaldamento, si trasforma completamente nell'inattivo; cosicchè facendo agire l'acido c'oridrico sulla soluzione alcoolica bollente di acido fotosantonico per più ore, si ottiene esclusivamente acido deidrofotosantonico inattivo.

L'acido deidrofotosantonico attivo si presenta in grossi prismi aggruppati; fonde a 138,5-139° ed ha un potere rotatorio specifico espresso da $[\alpha]_D = + 48,31$.

L'acido inattivo si presenta in romboedri e fonde a 134,5-135°,5.

Ambedue sono solubilissimi nell' etere e nell' alcool e discretamente solubili nell' acqua bollente da cui, per raffreddamento, si separano cristallizzati in aghi bianchi opachi.

Tanto l' uno, quanto l' altro di questi acidi, scaldati molto al disopra del loro punto di fusione, si consolidano, raffreddando, in una sostanza vetrosa che col tempo prende l'aspetto porcellanico. Essa fonde a 133,5-134°,5 ed è inattiva sulla luce polarizzata: cristallizza nell' alcool acquoso in mammelloncini durissimi che fondono alla stessa temperatura; mentre dalle soluzioni eteree non si è potuto ottenere fin ora cristallizzata. La stessa sostanza si ottiene distillando i detti acidi nel vuoto. La distillazione avviene fra 290-300° (term. nel bagno).

È acido bibasico: l'analisi dell'acido libero e quella dei sali di bario e di argento ci hanno condotto alla formula $C_{15}H_{20}O_4$. Pare dunque che si tratti di una terza modificazione dell' acido deidrofotosantonico.

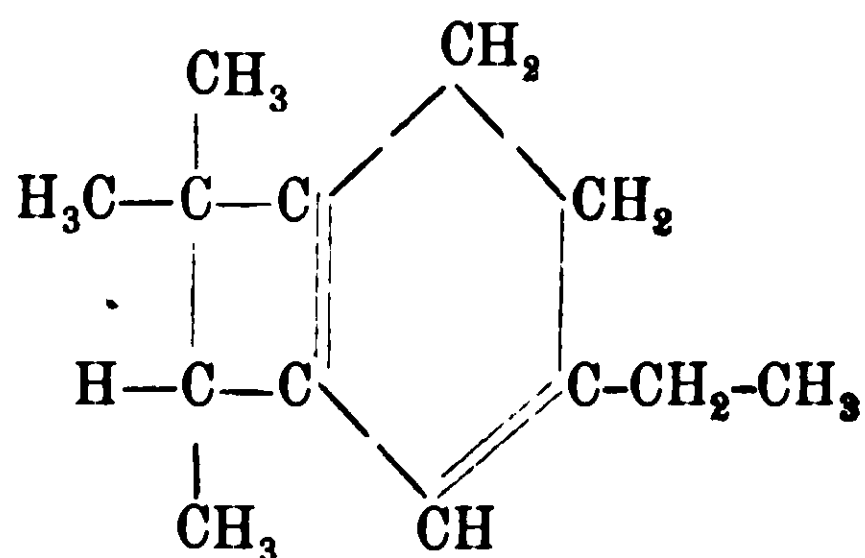
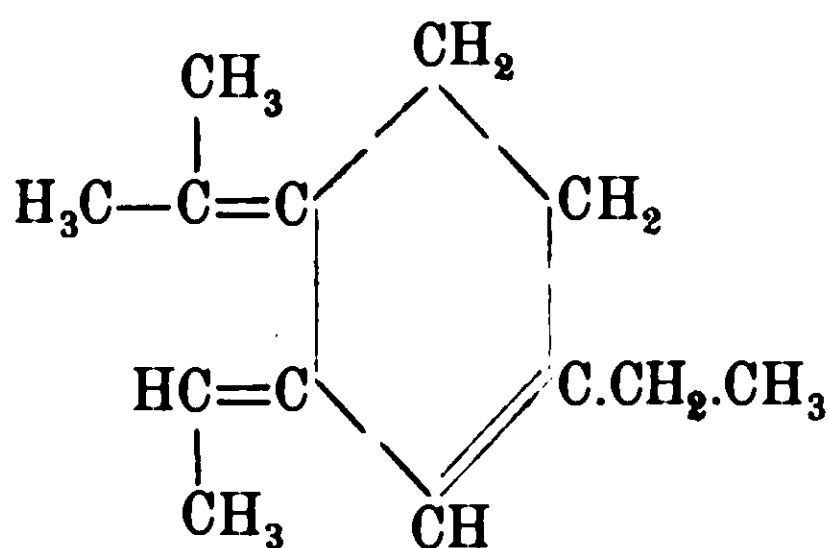
Non facciamo per ora alcuna ipotesi sulla causa di tali isomerie, aspettando che altri studi ci forniscano dati sufficienti per fare fondate supposizioni sulla disposizione e sul collegamento degli atomi, tanto nella molecola della santonina, quanto in quella dei suoi numerosi derivati.

Tutti e tre questi acidi, quando vengono distillati colla barite, danno, si può dire, in quantità teorica lo stesso idrocarburo. Esso distilla quasi totalmente a 225°, ed ha la composizione elementare e la densità del vapore corrispondenti alla formula

$$C_{13}H_{20} = C_{15}H_{20}O_4 - 2CO_2 .$$

Per ogni porzione di 5 gr. di acido si è sempre ottenuto da gr. 3,12 a gr. 3,16 di idrocarburo secco (teor. per $C_{15}H_{20}O_4—2CO_2$ = gr. 3,32).

Ora, partendo dalla formula dell' acido deidrofotosantonico, la struttura di questo idrocarburo verrebbe rappresentata, o dall'una, o dall'altra di queste formule

```
     CH3      CH2                          CH3      CH2
     |       /   \                         |       /   \
H3C—C=C/          \CH2               H3C—C—C//          \CH2
        |           |                      |   ||          |
        |           |                      |   ||          |
   HC=C\           //C.CH2.CH3          H—C—C\           //C-CH2-CH3
   |     \        //                       |     \        //
   CH3     CH                              CH3     CH
```

Anche riguando a questo composto non abbiamo per ora argomenti da fissare la posizione dei doppi legami; peraltro facciamo osservare di non essere riusciti fin'ora ad addizionarvi bromo.

Ossidazione dell'idrocarburo $C_{15}H_{20}$ e degli acidi deidrofotosantonici.

L'idrocarburo e ciascuna delle tre modificazioni dell'acido deidrofotosantonico forniscono per ossidazione un identico prodotto.

L'ossidazione fu fatta come appresso:

Gr. 5, sia dell'idrocarburo, sia di ciascuno dei tre acidi deidrofotosantonici, venivano disciolti a bagnomaria in circa 200 cc. di acido acetico ordinario (al 66 %) a cui si mischiava un poco di acido solforico concentrato. A questo miscuglio, tenuto sempre a bagnomaria, si aggiungeva a poco per volta bicromato potassico soppesto ed acido solforico. Il bicromato veniva facilmente ridotto e si aveva manifesto svolgimento di anidride carbonica.

Il miglior risultato si ebbe aggiungendo in tutto da 70 a 80 grammi di bicromato e da 120 a 150 grammi di acido solforico.

Cessato lo sviluppo dell'acido carbonico, ciò che richiedeva una giornata, veniva distillato l' acido acetico a pressione ridotta ed il residuo ripreso con circa $^1/_2$ litro di acqua calda. Per il raffred-

damento cristallizzava alla superficie del liquido il prodotto di ossidazione in pagliette lucenti e scolorate. Si estraeva con etere e l' estratto etereo si distillava fino a secco dopo averlo liberato dall'acido cromico, che sempre asportava, lavandolo con soluzione di anidride solforosa, o di bisolfito di sodio. Restava un residuo bianco cristallino che fatto cristallizzare un paio di volte nell'acqua, formava aghi lunghi parecchi centimetri per lo più appiattiti, bianchissimi col punto di fusione costante a 205-206°.

Il rendimento coll'ossidazione dell'idrocarburo oscillava fra il 50 e il 55 per cento; con quella di ciascuno dei tre acidi oscillava fra il 27 e il 31 per cento.

Questo prodotto è un acido monobasico la cui composizione centesimale corrisponde alla formula $C_{11}H_{10}O_4$, come abbiamo potuto dedurre dai dati concordantissimi con questa formula ricavati dalle analisi elementari eseguite sull'acido libero, sull'etere etilico e sui sali di bario e di argento. L' etere etilico si presenta in prismi bianchi che fondono a 105-106°.

Scoprire la costituzione di tale acido era per noi di capitale importanza, e perciò abbiamo sopra di esso rivolto maggiormente la nostra attenzione.

Non reagisce coll' anidride acetica, neanche in presenza di acetato di soda e neppure coll'idrossilamina e colla fenilidrazina. Anche il suo etere etilico si comporta egualmente.

Scaldato in tubi chiusi a 180-190° con acido jodidrico rinforzato con jodio e fosforo rosso, somma due atomi d'idrogeno formando, col rendimento del 50 %, un composto bianco polverulento col punto di fusione costante a 236-236°,5. Però questo composto ossidato, sia col miscuglio cromico, sia col permangato potassico, ridà quantitativamente l'acido da cui deriva.

Distillato a secco colla barite dà, verso 350°, benzina con piccole quantità di prodotti che bollono a temperature inferiori e superiori a 81°.

Scaldato cogli idrati di potassio e di sodio, verso 200 si scinde nettamente in acetone ed acido isoftalico.

Le esperienze venivano fatte nel modo seguente:

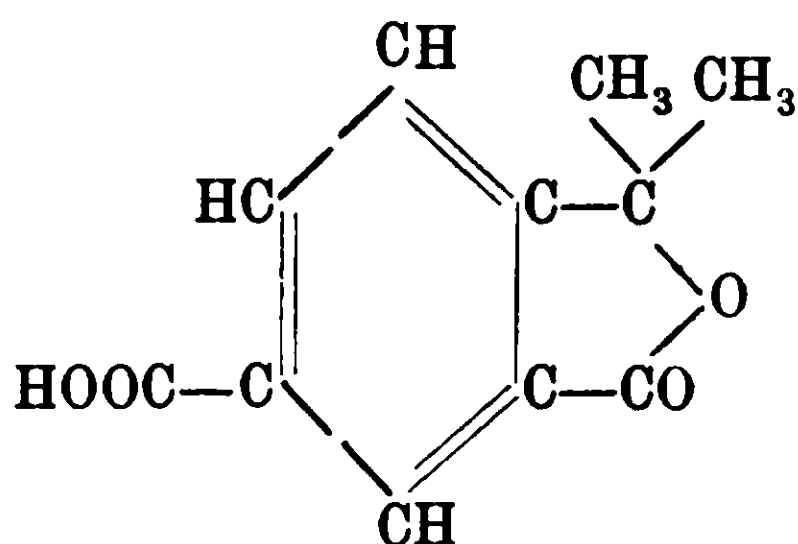
S' introducevano in una storta 2 grammi di acido e vi si aggiungeva una quantità di soluzione satura di potassa o di soda, tripla di quella necessaria per saturare l'acido stesso e si portava

il tutto a secco scaldando a bagno d' olio verso 180-185°. Poi si univa la storta con un collettore che tenevamo raffreddato con miscuglio di neve e sale e, sostituito al bagno ad olio uno di piombo e stagno, s'innalzava lentamente la temperatura oltre 200°. Si vedeva distillare un liquido che formava delle strie liquide lungo il collo della storta con minutissime gocce oleose. Quando la temperatura del bagno segnava circa 270°, l' operazione era finita.

Si è riconosciuto l'acetone nel distillato per il suo odore, per il punto d' ebollizione a 57-59° dopo averlo distillato sul carbonato potassico secco, per la proprietà di combinarsi col bisolfito sodico con forte svolgimento di calore formando una massa cristallina e, infine, per aver dato coll' aldeide ortonitrobenzina e soda diluitissima l'indaco azzurro (1).

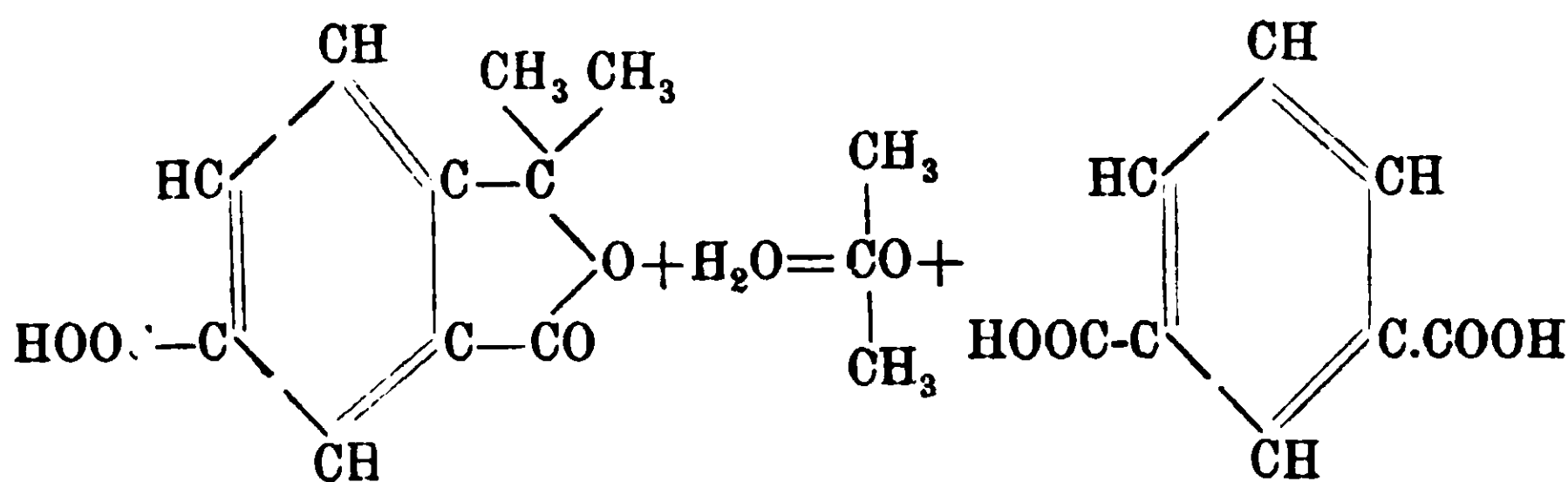
L'acido isoftalico si è dimostrato esaminando tutti i suoi caratteri, dopo averlo precipitato con acido cloridrico dalla soluzione del sale sodico e fatto cristallizzare nell' acqua. Ne abbiamo fatto anche l' etere metilico e si è trovato che fondeva esattamente a 65-66° e possedeva tutti gli altri caratteri dell'isoftalato di metile. Era nella quantità calcolata.

La scissione in acetone ed acido isoftalico ci fa assegnare all'acido in parola la formula di una dimetilftalide carbossilica, o *acido dimetil-ftalid-carbonico* espressa dallo schema seguente :

```
               CH      CH3 CH3
             /    \\      \ /
          HC        C ——— C
          ||        |       \
          ||        |        O
          ||        |       /
 HOOC ——— C         C ——— CO
             \    //
               CH
```

e la sua scissione si potrà rappresentare analogamente a quella

(1) Penzoldt, Ber. 24, 149.

dell'acido o-fenilftalidcarbonico studiato da W. Hemilian ([1]), cioè:

```
          CH        CH3 CH3                           CH
        /    \\        \ /                          /    \\
    HC//       \C—C         CH3              HC//       \CH
      |         |     \       |                 |         |
      ||        |      >O+H2O=CO+               ||        |
      |         |     /       |                 |         |
HOOC—C\       //C—CO         CH3       HOOC-C\       //C.COOH
        \    //                                 \    //
          CH                                      CH
```

La costituzione di quest' acido derivato dalla ossidazione dell'idrocarburo proveniente dagli acidi deidrofotosantonici e da quella degli acidi deidrofotosantonici stessi, conferma la costituzione sopra attribuita all'acido deidrofotosantonico e perciò anche quella attribuita all'acido fotosantonico ed alla santonina.

Partendo dalla santonina, il Gucci ed il Grassi, tolto l'ossigeno cetonico e disidrogenato l'anello del nucleo naftalico contenente i due metili ([2]), per reazioni successive ([3]) eliminarono l'altro anello contenente la catena propionica e giunsero al para-dimetil-benzolo.

Noi invece, essendo stato aperto l'anello contenente i due metili ed il CO cetonico, siamo giunti per reazioni successive all' acido *dimetilftalidcarbonico*, all'acido isoftalico e alla benzina conservando cioè quell' anello che nelle reazioni del Gucci e del Grassi fu distrutto.

La formazione dell' acido isoftalico dimostra la distanza rispettiva nella molecola della santonina fra il CO cetonico e il punto d' inserzione della catena propionica; perciò, se ulteriori ricerche condurranno a determinare la posizione, o del CO nell'anello metilato, o della catena propionica nell'altro anello, saranno stabilite le posizioni di entrambi questi gruppi nella molecola stessa della santonina.

([1]) Ber. XIX, p. 3068.

([2]) P. Gucci, Gazz. chim. ital. t. XIX, p. 367 e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. t. XIX, p. 382.

([3]) Gazz. chim. ital. t. XXII, vol. I, 1892.

Sopra alcuni derivati delle fenilendiammine;

nota di PIETRO GUCCI.

Fino dal 1887 ho descritto la *solfocarbonilfenilendiammina* (1) corrispondente alla formula $C_6H_4(NH)_2CS$, fino allora sconosciuta, che ottenni con ottimo rendimento facendo reagire in tubo chiuso a 150° il solfuro di carbonio sulla *m*-fenilendiammina.

Ho voluto studiare ora l' azione del solfuro di carbonio anche sull' *orto-* e sulla *p*-fenilendiammina, collo scopo di preparare direttamente le altre due solfocarbonilfenilendiammina o fenilensolfouree che vogliano chiamarsi.

Solfocarbonil-orto-fenilendiammina o o-fenilensolfourea.

Questo composto fu già ottenuto dal Lellmann (2) per via indiretta, partendo dal cloridrato di *o*-fenilendiammina e solfocianato di ammonio e decomponendo poi col calore il solfocianato di fenilendiammina con essi preparato. Richiese poi scolorazione con carbone animale e ripetute cristallizzazioni nell'alcool acquoso.

Fu ottenuto anche dal Billeter e Steiner (3) insieme ad altre sostanze nella reazione del cloruro di tionile sopra la *o*-fenilendiammina.

Io ho potuto preparare tale composto allo stato di chimica purezza, direttamente e con un rendimento, si può dire, teorico, adottando il processo sopra accennato con cui ottenni il composto corrispondente della *m*-fenilendiammina.

Introdussi in un tubo di vetro gr. 3 di *o*-fenilendiammina di recente preparata (p. eboll. 251-252° : p. fus. 102-103°), la sciolsi in un poco di alcool assoluto e vi aggiunsi circa gr. 2,5 di solfuro di carbonio (calcol. gr. 2,13). Chiusi il tubo alla lampada e scaldai nell'acqua bollente.

Dalla miscela liquida, in capo a due ore, cominciò a separarsi

(1) Gazz. chim. ital. XVII, p. 523 (1887).

(2) Ann. **221**, p. 9.

(3) Ber. **20**, 231.

il composto formando al fondo del tubo una massa cristallina semitrasparente e scolorata.

Non avvertii separazione di composti intermedi come nel caso della fenilendiammina-*meta* (1).

Dopo sei ore, non vedendo più aumentare la massa cristallina, sospesi il riscaldamento e rammollii l'affilatura del tubo. Uscì con forza l'idrogeno solforato. La reazione era finita e difatti nel tubo, rinchiuso e nuovamente scaldato per più ore, non si accumulò più idrogeno solforato. Allora estrassi il prodotto, lo macinai sotto dell'alcool ordinario e lo raccolsi su filtro, aspirando colla pompa; poi l'asciugai fra carta e lo seccai a 100°. Pesava gr. 3,7 (quant. calcol. gr. 4,1).

Il composto così preparato, a 292-294° si rammollisce prendendo una colorazione giallo-rossastra e fonde a 296-297° formando un liquido dello stesso colore che, però, raffreddando, si rapprende subito in massa cristallina appena giallastra.

La fenilensolfourea del Lellmann fonde a 290° e quella preparata da Billeter e Steiner a 298° e ambedue con decomposizione.

Fuso rapidamente non imbrunisce come fa la fenilensolfourea del Lellmann (2), ma dà un liquido perfettamente scolorato che col raffreddamento si consolida subito in massa cristallina bianchissima, la quale poi fonde alla stessa temperatura della sostanza non precedentemente fusa.

All'analisi fornì i seguenti risultati:

I. gr. 0,1647 di sostanza dettero cc. 26,25 di azoto misurato a t 10° e B 749,7 corr.

II. gr. 0,2094 di sostanza bruciati col metodo di Carius dettero gr. 0,3249 di $BaSO_4$.

Dai quali dati deducendo la composizione centesimale e comparandola con quella calcolata per la formula $C_6H_4(NH)_2CS$ si ha:

(1) Gazz. chim. ital., loco cit.

(2) Ann. **221**, p. 10.

	calcolato	trovato
C_7 %	56,00	—
H_6 »	4,00	—
N_2 »	18,66	18,79
S »	21,33	21,31
	100,00	

Il poso molecolare cercato col metodo di Beckmann corrisponde colla detta formula; infatti :

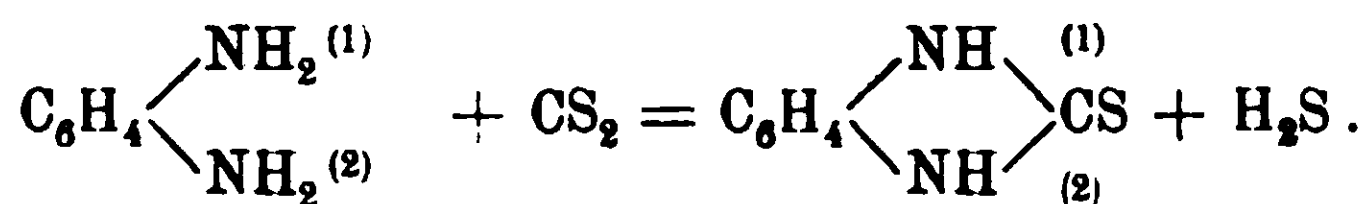
Concentrazione (solv. alcool assol.)	Inoalzam. termom.	Coefficiente d'innalzamento
1,547	0,123	0,0795

Peso molecolare per $C_6H_4(NH)_2CS$

calcolato	trovato
150	145

Cristallizzato nell' alcool, si presenta in tavole quadrate iridescenti e affatto scolorate.

La sua formazione dalla *o*-fenilendiammina e solfuro di carbonio può rappresentarsi colla seguente equazione :

$$C_6H_4\begin{cases}NH_2\,(1)\\NH_2\,(2)\end{cases} + CS_2 = C_6H_4\begin{cases}NH\,(1)\\NH\,(2)\end{cases}CS + H_2S\,.$$

Solfocarbonil-para-fenilendiammina o p-*fenilensolfourea.*

Anche questo composto fu ottenuto per la prima volta dal Lellmann [1], però molto impuro ed insieme alla tiocarbanilide ed alla difenilparafenilenditiourea, decomponendo col calore fra 200-250° la difenilparafenilenditiourea che preparava facendo reagire l' essenza di senapa colla *p*-difenilendiammina. I numeri che ne furono ricavati dall'analisi elementare differiscono assai da quelli calcolati

[1] Ann. **221**, 28-30.

per la formula $C_6H_4(NH)_2CS$ (il C di 0,85 % in più), e il Lellmann stesso attribuisce la causa delle materie estranee all' alta temperatura a cui il composto stesso si forma e alla sua insolubilità in tutti i solventi per cui non può esser depurato.

Lo descrive come una sostanza bruniccia che fonde a 270-271°. Aggiunge però che colla sublimazione arrivò ad ottenerlo bianco e col p. fus. a 279°; ma, decomponendosi la più gran parte di esso, non potè raccoglierne una quantità sufficiente per l'analisi.

Io sono riuscito col mio metodo sopra descritto ad ottenere anche questa solfocarbonilfenilendiammina, o fenilensolfourea direttamente, pura e con buonissimo rendimento.

Condussi l' esperienza come ho descritto per l' altra; solo partii da gr. 2,5 di difenilendiammina ed usai come solvente una quantità maggiore d'alcool perchè la difenilendiammina-*para* vi è meno solubile anche della *orto*. La reazione avviene lentamente anche a freddo con svolgimento d'idrogeno solforato.

La sostanza così preparata forma una polvere bianca, apparentemente amorfa, leggera, insolubile in tutti i solventi ordinari.

Bollita per un certo tempo e a più riprese con alcool e poi raccolta su filtro e seccata a 100°, pesava gr. 3,1 (quantità calcolata gr. 3,4). Fonde a 279° come quella sublimata del Lellmann decomponendosi.

All'analisi elementare dette i seguenti risultati:

I. gr. 0,2119 di sostanza bruciati con cromato di piombo dettero gr. 0,4359 di CO_2 e gr. 0,0790 di H_2O.

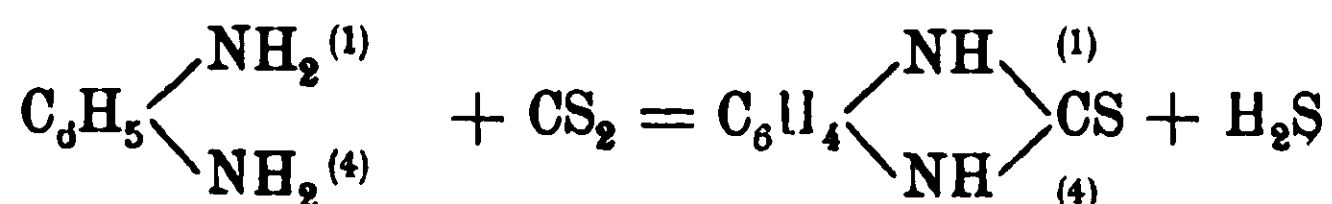
II. gr. 0,1531 di sostanza dettero cc. 24,5 di azoto misurati a t 10,9 e B 748,7 corr.

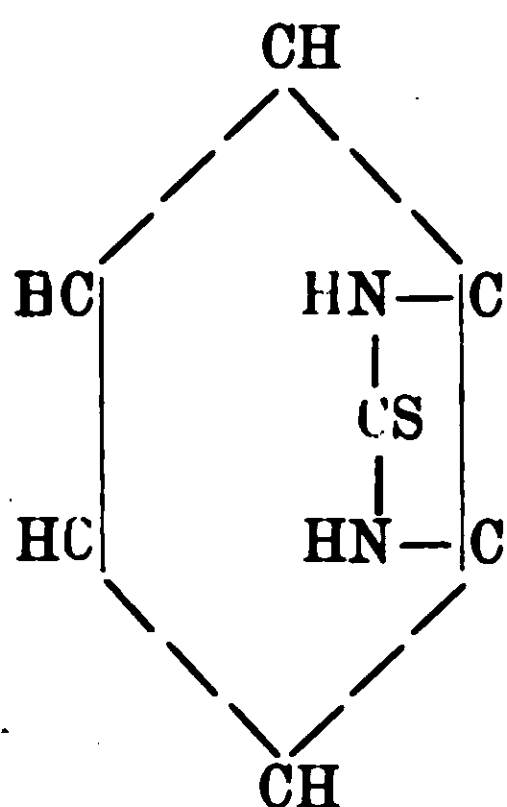
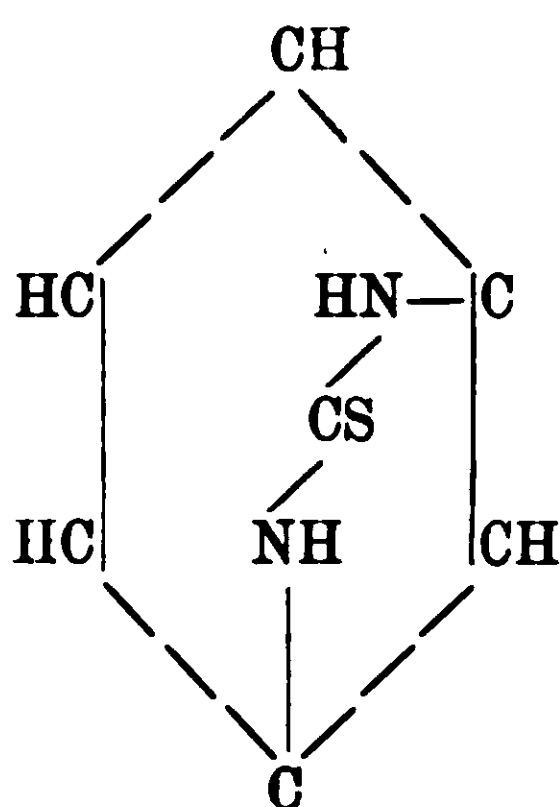
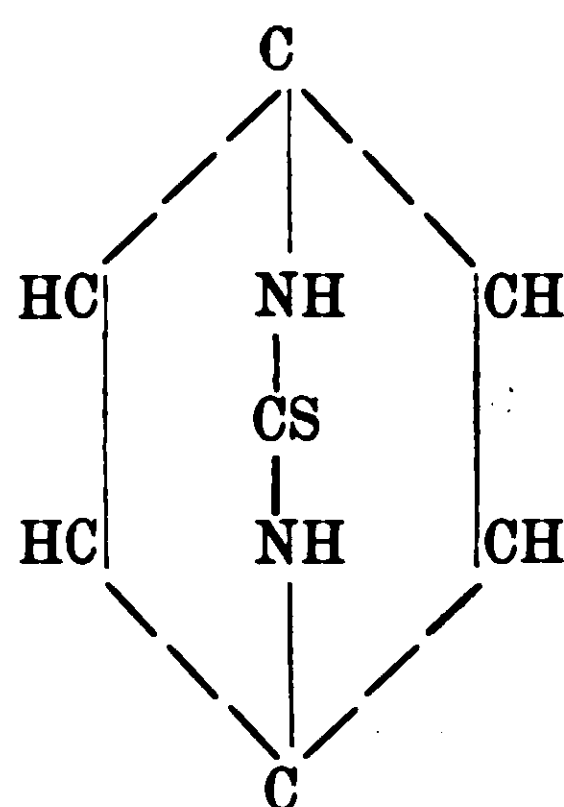
III. gr. 0,2071 di sostanza bruciati col metodo di Carius dettero gr. 0,3215 di $BaSO_4$.

Per cui per $C_6H_4(NH)_2CS$.

	calcolato	trovato
C	56,00 %	56,10
H	4,00	4,14
N	18,66	18,80
S	21,33	21,32
	100,00	100,36

La reazione può dunque rappresentarsi colla seguente equazione:

$$C_6H_5\langle{}^{NH_2\,(1)}_{NH_2\,(4)} + CS_2 = C_6H_4\langle{}^{NH}_{NH}\rangle{}^{(1)}_{(4)}CS + H_2S$$

La formazione, si può dire, diretta e quantitativa di tutte e tre le solfocarbonilfenilendiammine che avviene per la reazione del solfuro di carbonio colle fenilendiammine, com' è stato descritto, oltre offrire un modo semplice e sicuro per la preparazione di tali sostanze non lascia alcun dubbio sulla costituzione di esse.

Le solfocarbonilfenilendiammine o fenilensolfouree potranno dunque sicuramente rappresentarsi cogli schemi seguenti:

Solfocarbonil-orto-fenilendiammina o o-fenilensolfourea.

Solfocarbonil-meta-fenilendiammina o *m*-fenilensolfourea.

Solfocarbonil-para-fenilendiammina o *p*-fenilensolfourea.

La facilità con cui ho potuto ottenere questi tre composti, che rispetto alla loro costituzione possono considerarsi come il prodotto del concatenamento di nuclei nelle tre posizioni *orto*, *meta* e *para*, concatenamento che si opera mediante l'azoto, mi ha fatto nascere l'idea che si potessero ottenere anche altri prodotti di simili condensazioni ed ho cominciato collo sperimentare l'azione del gliossal, sia libero, sia combinato col bisolfito di sodio, sulle fenilendiammine *meta* e *para* collo scopo di ottenere delle chinossalime

isomere a quella preparata colla o-fenilendiammina da Hinsberg (1) e colla metilen-o-fenilendiammina da Merz e Ris (2).

Ho ottenuto delle materie polverulento amorfe color marrone cupo, di cui quella proveniente dalla m-fenilendiammina dà delle soluzioni alcooliche di una fluorescenza da confondersi colle soluzioni alcaline di resorcinftaleina.

Queste materie non mi hanno finora presentato composizione costante e perciò la loro preparazione, innanzi tutto, sarà oggetto di ulteriori ricerche.

Roma. Istituto chimico dell'Università.

Ricerche sul gruppo della canfora ;

nota VI di G. ODDO.

SULL' ISONITROSOCANFORA.

L'isonitrosocanfora adoperata in queste ricerche l' ho preparata col metodo che io ho descritto, cioè per l'azione dei nitriti alcalini sull'acido canfocarbonico (3). Un tentativo di preparazione col metodo di Claisen e Manasse (4) dalla canfora per l' azione simultanea dell' etilato sodico e del nitrito d' amile mi diede scarso rendimento.

Etere etilico dell'isonitrosocanfora.

L'ottenni facendo agire l'ioduro di etile sull'isonitrosocanfora disciolta in alcool assoluto, in presenza di etilato sodico.

Trattai gr. 4 di sodio (invece di 3,81 = 1 at.) con pochi centimetri cubici di alcool assoluto e dopo raffreddamento aggiunsi gr. 30 d'isonitrosocanfora anidra (1 eq.) disciolta in circa gr. 100

(1) Ann. 237, 334.
(2) Ber. 20, 1194.
(3) Gazz. chim. ital. 1893, 85.
(4) Ber. d. deut. ch. Gesell. 1889, 530.

di alcool assoluto e gr. 30 di joduro di etile (invece di gr. 25,10 richieste per 1 eq.) agitai e misi a ricadere per circa sei ore a bagno maria, in apparecchio asciutto e chiuso con valvola ad acido solforico, per circa sei ore.

Scacciato l' alcool, il residuo lo trattai con acqua. Precipitò un olio che estrassi con etere e in soluzione eterea disseccai con cloruro di calcio. Sotto 18 cm. di mercurio di pressione passarono prima poche gocce al disotto di 203°. Mutato il collettore tutto il resto distillò sotto quella pressione tra 204-212°. Nel pallone rimase un po' di sostanza bruna resinosa.

Il liquido distillato era denso, colorato in giallo e conteneva molte goccioline di acqua in sospensione che, senza dubbio, s' era formata per decomposione parziale della sostanza. Fui costretto quindi a scioglierlo di nuovo in etere assoluto, separare, decantando, l' acqua rimasta non disciolta e attaccata alle pareti del pallone e disseccare di nuovo con cloruro di calcio. Dopo una notte filtrai e scacciai l'etere a bagno maria : il residuo dopo pochi minuti si rapprese in una massa cristallina formata da lunghi aghi. Per fare completare la cristallizzazione conservai il prodotto nel vuoto su acido solforico. La dimane raccolsi la sostanza tra carta, la spremei allo strettoio, la lasciai poscia asciuttare all' aria e la cristallizzai da un miscuglio di alcool e acqua.

Siccome la carta tra cui spremei la sostanza era imbrattata di molto olio, la misi a distillare a vapor d' acqua : passò così una discreta quantità di sostanza prima oleosa, che poscia solidifica. Dopo una notte trovai nell'acqua distillata assieme con la sostanza bellissimi aghi gialli lunghi 1 centimetro e più. Raccolsi tutto, l' asciuttai e cristallizzai: il prodotto puro aveva tutti i caratteri della prima porzione.

L'etere etilico dell'isonitrosocanfora da un miscuglio di due parti di alcool e 1 di acqua cristallizza bene in squamette o tavolette allungate bianche, di splendore serico. Disseccato nel vuoto fonde a 72-73°. È solubilissimo in alcool, etere, benzina, cloroformio, insolubile nell' acqua sia a freddo che a caldo e negli alcali a freddo. Puro è quasi inodoro.

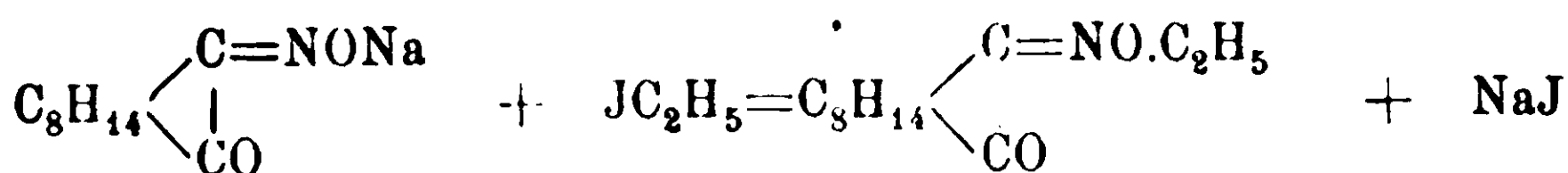
All'analisi :

I. gr. 0,2568 di sostanza fornirono gr. 0,6531 di CO_2 e gr. 18,96 di H_2O;

II. gr. 0,1895 di sostanza fornirono gr. 0,4842 di CO_2 e gr. 0,1473 di H_2O;

	trvato %		calcolato per $C_8H_{14}\langle{}^{C=NO.C_2H_5}_{CO}$
C	69,36	69,69	69,56
H	8,20	8,63	8,22

La reazione è avvenuta normalmente secondo l'equazione:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}NONa\\ |\\ CO\end{array}\right. + JC_2H_5 = C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}NO.C_2H_5\\ |\\ CO\end{array}\right. + NaJ$$

Difatti il prodotto saponificato con potassa alcoolica ridà l'isonitrosocanfora, punto fus. 152°.

Etere metilico dell' isonitrosocanfora.

Con lo stesso metodo preparai l' etere metilico usando alcool metilico e metilato sodico.

Adoperai in questo caso gr. 9,05 d' isonitrosocanfora (1 eq.), gr. 1,5 di sodio (invece di gr. 1,2 = 1 at.) e gr. 9 di JCH_3 (invece di gr. 7,05 1 eq.). Il miscuglio prima giallo chiaro dopo 2-3 ore di ricadere divenne giallo-oscuro. Tenni a ricadere per circa 6 ore ed estrassi il prodotto nel modo descritto per l'etere etilico.

Distillando nel vuoto frazionatamente passò la maggior parte tra 198-201° sotto la pressione di cm. 14 di mercurio. Siccome anche in questo caso il distillato giallo conteneva numerose goccioline di acqua in sospensione, disciolsi di nuovo in etere assoluto, disseccai con $CaCl_2$, scacciai l' etere e distillai di nuovo. Sotto la pressione di cm. 9 di mercurio passò quasi tutto tra 188-192°.

Il distillato è un olio denso, giallo, di odore poco grato e pare che non contenga acqua. Nel pallone della distillazione rimase di nuovo un residuo resinoso proveniente dalla parziale decomposizione del prodotto.

Tentai di purificarlo facendolo ricadere su sodio, però questo metallo in fili sottili viene attaccato vivamente dall'etere anche a freddo con sviluppo di idrogeno e la massa diventa a poco a poco

bruna e densa. Se si riscalda a bagno maria la reazione diviene più rapida e col raffreddamento il tutto si rapprende in una poltiglia molto densa che, decomposta con acqua, dà un precipitato resinoso [1].

Per l'analisi quindi fui costretto ad adoperare il prodotto giallo distillato semplicemente due volte nel vuoto.

I. gr. 0,2257 di sostanza fornirono gr. 0,5716 di CO_2 e gr. 0,1816 di H_2O;

II. gr. 0,1661 di sostanza fornirono gr. 0,4212 di CO_2 e gr. 0,1195 di H_2O.

	trovato %		calcolato per $C_8H_{14}\langle^{C=NO.CH_3}_{CO}$
C	69,06	69,15	67,69
H	8,94	7,99	8,71

Le impurezze alterano i risultati dell'analisi.

Azione del cloruro d'acetile sull'isonitrosocanfora.

Versando a poco a poco gr. 9 d' isonitrosocanfora cristallizzata e anidra in un eccesso di cloruro di acetile avvenne un' energica reazione con notevole sviluppo di calore e di torrenti di HCl o l' isonitrosocanfora si sciolse completamente. Lasciando a ricadere per circa cinque ore e mezza e lo sviluppo dell' acido cloridrico continuò prima in quantità notevole, poscia lentamente.

Scacciai a bagno maria l'eccesso di cloruro d'acetile e il residuo liquido a caldo, lasciato raffreddare tranquillamente cristallizzò in buona parte in aghi bianchi. Separai dopo parecchie ore di riposo la parte solida dalla liquida. Questa, messa a svaporare nel vuoto su potassa, fornì di nuovo sostanza cristallizzata.

[1] L'etere etilico puro e anidro alla temperatura di fusione attacca poco il sodio, continuando a riscaldare a bagno d' olio verso 160° avviene un' energica reaziono con fiamma e uscita di torrenti di fumi bianchi. Col raffreddamento il residuo resta rappreso in massa di aspetto resinoso che trattato con acqua dà un precipitato oleoso. L'etere etilico disciolto nella benzina per l' azione simultanea di CO_2 e Na resta inalterato.

Spremei tutto tra carta, lasciai asciuttare all'aria e poichè nell' etere assoluto era pochissimo solubile la feci bollire due volte nell'etere assoluto e la cristallizzai poscia dall' alcool assoluto. Si deposita subito in cristallini pesanti che al microscopio si presentano sotto forma di prismi esagonali e ripresi sul portaoggetti con alcool assoluto ricristallizzano in aghi. Fonde a 172° e lasciata solidificare fonde di nuovo alla medesima temperatura. È, come ho detto, pochissimo solubile in etere, discretamente in alcool e benzina, molto nel cloroformio. È insolubile a freddo negli alcali.

All'analisi :

I. gr. 0,2843 di sostanza fornirono gr. 0,7268 di CO_2 e gr. 0,2062 di H_2O.

II. gr. 0,1636 di sostanza fornirono gr. 0,4179 di CO_2 e gr. 0,1208 di H_2O.

	trovato °/₀		calcolato per $C_8H_{14}\langle{C=NO.CO.CH_3 \atop CO}$ $=C_{12}H_{17}NO_3$
C	69,72	69,66	64,57
H	8,05	8,16	7,71

Questo corpo non è quindi l'acetilderivato dell'isonitrosocanfora.

Valori più concordanti si hanno invece per quella formola meno una molecola d' acqua, e più ancora meno un solo atomo di ossigeno. Difatti si calcola per °/₀ :

	per $C_{12}H_{15}NO_2$	per $C_{12}H_{17}NO_2$
C	70,24	69,56
H	7,32	8,21

Ho saponificato questa sostanza mettendola a ricadere per due ore circa con potassa alcoolica. Scacciato l' alcool, diluendo con acqua, precipita con gli acidi una sostanza bianca, che cristallizza bene da un miscuglio di acqua ed alcool (circa 1 : 1) in aghi prismatici, aggruppati fra di loro come i denti di un pettine o le barbe di una penna.

Pura e anidra fonde a 143-144°. L'isonitrosocanfora invece fonde a 151-153°.

Si deduce poi con maggior sicurezza che il prodotto della saponificazione è diverso dell' isonitrosocanfora dal fatto che sciolto nell' acido acetico e trattato con soluzione concentrata di nitrito sodico, non dà, come l' isonitrosocanfora, il chinone della canfora.

Non ne ho fatto ancora l'analisi.

Il cloruro di benzoile in soluzione eterea non agisce sull' isonitrosocanfora. Mischiandoli direttamente a temperatura ordinaria l'isonitrosocanfora si scioglie senza reagire. Lo sviluppo di torrenti di HCl avviene alla temperatura di circa 100°. Misi a ricadere a bagno d' olio. Ancora però non sono riuscito ad ottenere un prodotto cristallizzato.

Era occupato appunto nello studio dell' azione dei cloruri acidi sull' isonitrosocanfora, quando ebbi occasione di leggere la nota di Angeli sulla trasformazione dell'isonitrosocanfora in imide dell'acido canforico. Per pigliar data mi affrettai quindi a pubblicare i risultati ottenuti, sebbene essi siano piccola parte dello studio che mi propongo di fare sull' isonitrosocanfora e per se stessi incompleti.

Ho ripetuto però la reazione dell'acido solforico sull'isonitrosocanfora e ottenni pure l'imide p. f. 241°.

Osservai inoltre che se sull'isonitrosocanfora anidra (ne adoperai gr. 5) si versa l' H_2SO_4 concentrato avviene una reazione tumultuosa con projezione parziale della massa, e questa subito diventa bruna. Se al contrario si versa l'isonitrosocanfora in circa 10 volte il suo volume di acido solforico avviene soltanto un discreto innalzamento di temperatura e occorre completare la reazione riscaldando a bagno maria.

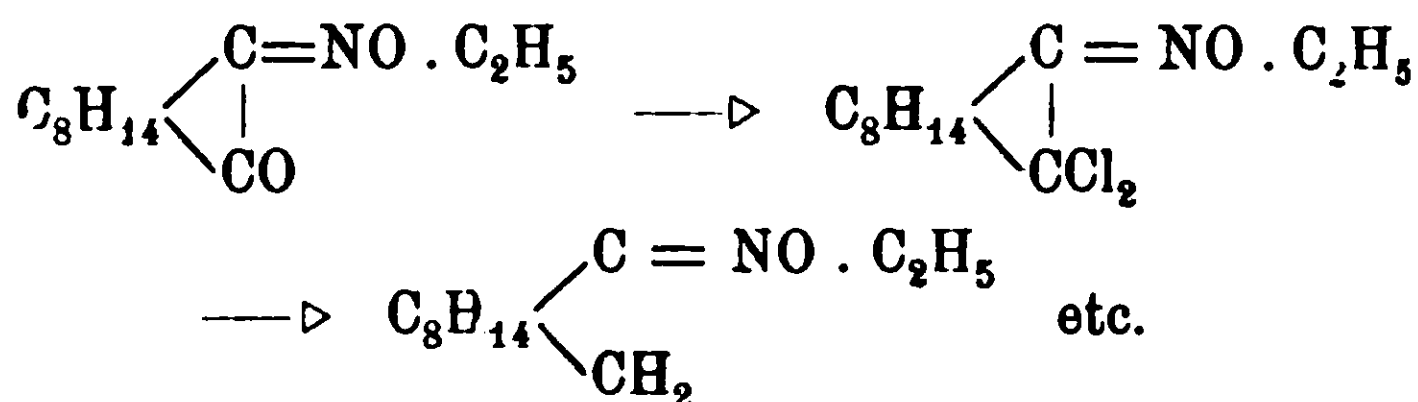
Trattando gli eteri metilico ed etilico che ho descritti con acido solforico, avviene un leggiero innalzamento di temperatura, riscaldando poi leggermente per qualche minuto alla fiamma diretta, e diluendo con acqua, precipita l'imide p. f. 241°.

Avviene quindi per l'azione dell'ac. solforico nello stesso tempo la saponificazione dell'etere e la trasformazione nell'imide.

Accennerò inoltre che facendo agire la soluzione dei cloruri di diazobenzina o β-diazonaftalina sulla soluzione raffreddata con ghiaccio del sale potassico dell' isonitrosocanfora, precipitano dei fiocchi che immantinente si resinificano.

Io ho già inoltre indette alcune esperienze per ottenere possibilmente una β-canfora, da paragonare al fenscone e ad altri isomeri della canfora che si ricavano dalla natura, passando per la seguente trafila :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}NO\,.\,C_2H_5\\ |\\ CO\end{array}\right. \longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = NO\,.\,C_2H_5\\ |\\ CCl_2\end{array}\right.$$

$$\longrightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C = NO\,.\,C_2H_5\\ \\ CH_2\end{array}\right. \quad \text{etc.}$$

Similmente ho fatto alcuni tentativi per ottenere dal chinone della canfora il glicol corrispondente da paragonare a quello ottenuto dal canfene per l'azione del permanganato potassico.

Palermo. Istituto chimico dell' Università.

Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici. Di-para-xilile e difenile;

nota preliminare di G. GRASSI-CRISTALDI.

Se la soluzione sodica dell'acido santononico o del suo isomero viene trattata a caldo con una soluzione di permanganato potassico e si protrae l'azione di questo finchè non venga più ridotto, si ottiene, previa decolorazione con acido solforoso e separazione dall' ossido di manganese, un liquido incoloro che, reso acido con acido solforico, non dà luogo ad alcun precipitato. Agitandolo con etere quattro o cinque volte, si estrae uno sciroppo denso che non solidifica neanco se raffreddato col miscuglio di neve e sale. È molto solubile nell'alcool, nell'etere e negli altri comuni solventi.

Essendo mio precipuo intendimento arrivare al di-para-xilile,

procedetti all'ossidazione con acido nitrico, analogamente come si operò col prodotto oleoso di ossidazione ottenuto dagli acidi iposantoninici [1]. A tal uopo si sciolse la massa sciropposa in poca acqua, ed alla soluzione si aggiunse a poco per volta dell'acido nitrico della densità 1,2; si produsse tanto calore da iniziare il processo di ossidazione che si fece continuare scaldando su b. m. finchè cessò lo sviluppo di ipo-azotide. Si distillò a pressione ridotta tutto il liquido fino a secchezza, e rimase una sostanza bianca poco solubile nell'acqua fredda, che non mi fu possibile cristallizzare, perchè tanto nell'alcool assoluto quanto nell'etere, sebbene non si sciogliesse a freddo e stentasse di sciogliersi a caldo, pure non solo col raffreddamento non si separò, ma evaporando nel vuoto il solvente, si pervenne sempre ad uno sciroppo.

Questa sostanza solida, del resto, è un'anidride che con resorcina ed acido solforico dà luogo ad una ftaleina la cui soluzione sodica possiede una bella fluorescenza verde molto più spiccata di quella che si ottiene dalla fluoresceina propriamente detta.

Sciolta nell'acqua, le comunica una reazione acidissima, e trattando questa soluzione con acqua di barite, si ottiene un precipitato bianco pesante, insolubile anche nell'acqua bollente. Rilevo questa insolubilità che è comune al sale di bario dell'acido ftalico e di-metil-ftalico, ottenuto da me e da Gucci. Raccolto su filtro, lavato e seccato a 100°, venne mescolato con quattro volte il suo peso di barite ($Ba(OH)_2 . 8H_2O$), portato a secchezza e ridotto in polvere fina. S'introdusse questo miscuglio in un palloncino tubulato e, dopo averne compito il disseccamento, s'immerse in un bagno di lega di piombo e stagno e si scaldò verso 300°.

Or, dopo una serie di tentativi, variando, durante l'azione dell'acido nitrico, la concentrazione e la temperatura, ho potuto osservare che se la ossidazione procede sotto 100°, la distillazione secca fornisce un olio giallognolo di odore gradevole; se invece procede verso 115°, dà luogo ad una sostanza solida, bianca, che si rapprende in squamette lungo il tubo del palloncino.

Questa sostanza, che si può anche purificare distillandola in corrente di vapor d'acqua, compressa fra carta bibula per liberarla

(1) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, Gazz. chim. ital. vol. I, p. 44, anno 1892.

da un po' di olio che l'accompagna, e sciolta nell'alcool, cristallizza in lamine lucenti e fonde a 70,5-71°.

Queste proprietà coincidono con quelle del difenile: Infatti, è noto che fonde a 70°,5 (1) e cristallizza in scaglie lucenti.

Finita la distillazione, il residuo del palloncino venne trattato con alcool assoluto, che estrasse una sostanza rossastra resinosa da cui potei ottenere, previa eliminazione della barite e dopo ripetute precipitazioni frazionate, una sostanza che si presentò cristallizzata in aghetti arborescenti, di cui non mi fu possibile determinare il punto di fusione stante la sua impurezza ed eseguità.

Stando però a quello che dice il Jacobsen (Ber. XIV, 2112), il di-para-xilile cristallizza in lunghi aghi arborescenti e fonde a 125°. Siccome egli l'ottenne per distillazione secca del mercurio di-para-xilile $Hg[C_6H_4(CH_3)_2]$ e si limita a darne il punto di fusione e la forma cristallina, mi propongo prepararne una certa quantità e farne uno studio completo; ciò che farò appena avrò accumulato il sufficiente materiale.

Per ora posso concludere che realmente nel processo di ossidazione si produco l' acido di-para-dimetil-ftalico; sul quale, molto probabilmente, per l'azione spinta dell'acido nitrico, la ossidazione si estende anche ai quattro metili. Si spiegherebbe così la produzione del difenile.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

---

(1) Cannizzaro e Rossi, Annalen **122**, 250; Fittig, Annalen **122**, 363.

Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica;

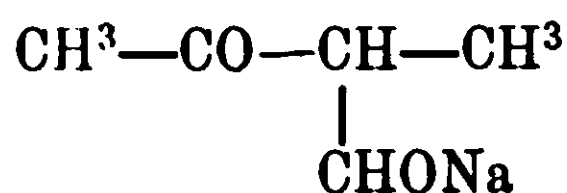
nota di L. BALBIANO e O. SEVERINI.

Due anni fa unò di noi (Gazz. chim. ital. 20, pag. 466) stabilì la posizione (4) del bromo nel 1fenil-bromo-pirrazolo, ottenuto per bromurazione diretta dell'1fenil-pirrazolo, dimostrandone l'identità col derivato bromurato che ottenne per riscaldamento dell' acido 1fenil-3-5dicarbo-4bromo-pirrazolico. In questo lavoro si riservò di preparare Ifenil-pirrazoli monobromurati in posizione 3 e 5 partendo dal dicarboacido che si otterrebbe coll'ossidazione dell' 1fenil-metil-etil-pirrazolo proveniente dall' azione della fenil-idrazina sulla α-propionil-propionaldeide di L. Claiscn e L. Meyerowitz (Berl. Berichte XXII, p. 3273); rendiamo conto in questa nota del lavoro fatto e dei risultati ottenuti.

L'ossidazione dell'anzidetto pirrazolo rende pochissimo e dal miscuglio di carboacidi che si forma siamo riusciti mediante la trasformazione in eteri metilici e ripetute cristallizzazioni dei medesimi, a separare una piccola quantità d' un etere metilico (fusibile a 84,5-85^{0},5) che saponificato ci diede un acido fenil-dicarbo-pirrazolico nel quale, contrariamente a quello che fa l'acido 1-fenil-3-5dicarbopirrazolico, non fu possibile sostituire idrogeno col bromo, almeno nelle stesse condizioni.

La scarsa rendita in dicarboacido dal fenil-metil-etil-pirrazolo ci ha fatto pensare, cho forse l'ossidazione riuscirebbe con miglior rendimento se fatta sopra un fenil-dimetil-pirrazzolo, perciò abbiamo preparato un tale composto finora non conosciuto.

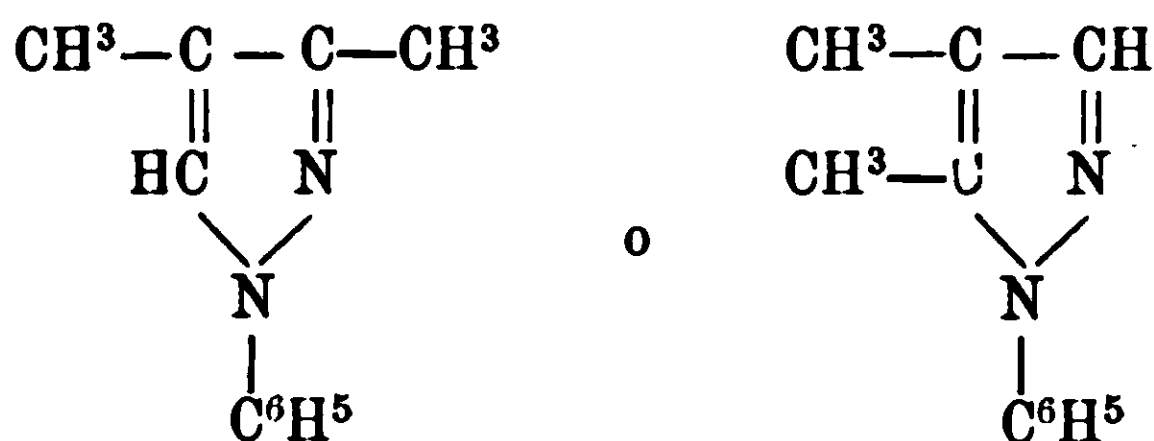
Abbiamo ottenuto col metodo di L. Claisen (Berl. Berichte XXII, pag. 3273) partendo dal metil-etil-acetone, formiato d'etile ed etilato sodico, il composto (Berl. Berichte XXIV, Ref. 86)

$$\begin{array}{l} CH^3—CO—\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CHONa}{CH}—CH^3 \end{array}$$

che decomposto cogli acidi e trattato colla fon l-idrazina ha prodotto il fenil-dimetil-pirrazolo coi due gruppi alchilici vicini.

Ricerche di L. Claisen e P. Roosen (Berl. Berichte XXIV, p. 1888) hanno stabilito che l'ossi-metilen-acetone

$$CH^3-CO-CH = CHOH$$

dà colla fenil-idrazina due fenil-metil-pirrazoli isomeri, nei quali i metili occupano rispettivamente le posizioni 3 e 5; perciò era possibile che anche nel nostro caso si dovessero produrre i duo pirrazoli isomeri:

```
CH³—C — C—CH³            CH³—C — CH
    ||   ||                  ||   ||
    HC   N               CH³—C    N
     \  /         o           \  /
      N                        N
      |                        |
     C⁶H⁵                     C⁶H⁵
```

Non abbiamo dati sufficienti per dimostrare o per escludere un tal fatto. Il pirrazolo greggio che si ottiene distilla fra 275 e 281°, e rettificato, i $^3/_4$ della massa distillano a 277-278°, ed inoltre il prodotto greggio raffreddato a —13° non accenna a cristallizzazione. Ciò parlerebbe in favore della formazione di un solo pirrazolo, come hanno dimostrato anche Claisen e Roosen (l. c.) formarsi nell'azione della fenil-idrazina sull'acido acetonossalico.

L'ossidazione del fenil-dimetil-pirrazolo rende anche pochissimo e quantunque la quantità di ossidante adoperata fosse superiore a quella richiesta per la trasformazione dei due metili in carbossili, pure si ebbe sempre il monocarboacido; si formarono anzi due monocarboacidi isomeri: un acido 1fenil-metil-carbopirrazolico fusibile 191,5-192°,5, ed un altro, in piccola quantità, fusibile a 133,5-134°,5.

Questi due acidi ulteriormente ossidati si trasformano nello stesso dicarboacido; ma questo è differente dal dicarboacido ottenuto dall'ossidazione del fenil-metil-etil-pirrazolo.

Mentre quest' ultimo fonde a 231°,5 e dà un etere metilico fusibile a 84,5-85°,5, il primo fonde decomponendosi a 200° e l' etere metilico, differentissimo per l' abito cristallino, fonde a 74,5-75,5°.

Ossidazione dell' 1fenil-metil-etil-pirrazolo.

S'è tentata dapprima l'ossidazione colla quantità teorica di permanganato potassico in soluzione alcalina e riscaldando moderatamente a bagno maria, ma la maggior parte del pirrazolo rimase inalterato. Il miglior modo di compiere l'ossidazione è il seguente.

Gr. 5 di pirrazolo, sospesi in 50 cc. d'acqua addizionata di 1 cc. di liscivia di potassa al 50 %, si fanno bollire a bagno di soluzione di cloruro di calcio in un pallone munito di un condensatore e nella miscela bollente si versa poco a poco una soluzione acquosa calda contenente 50 gr. di permanganato potassico (quantità teorica gr. 25) in 250 cc.

In ogni operazione si adoperarono sempre 5 od al più 10 gr. di pirrazolo, ed in due ore di riscaldamento l'ossidazione è terminata e la massa scolorita. Si sottopose alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale si condensò distillando, una piccola quantità di pirrazolo inalterato.

La soluzione acquosa alcalina filtrata dall'ossido di manganeso e concentrata a piccolo volume, si decompose con acido cloridrico e si estrassero gli acidi coll'etere. Nell'acqua estratta si trova in soluzione una certa quantità in acido ossalico. Colla distillazione dell'etere rimase come residuo una sostanza resinosa, colorata in giallo rosso, che versata nell'acqua poco a poco si fece più consistente ed alla fine dopo 5 o 6 giorni diventò dura cristallina.

La quantità di questa miscela di acidi è piccola. Da 100 gr. di pirrazolo si ebbero 10, e alle volte al più, 15 gr. di prodotto.

Si cristallizzò 10 volte dall'acido acetico glaciale bollente, finchè si ebbe un prodotto che presentava il punto di fusione 229-230° decomponendosi; ma sottoposto all'analisi, il composto si dimostrò essere ancora una miscela.

Difatti l'analisi diede:

	trovato		calcolato per $C^3H(CO^2H)^2N^2C^6H^5$
C	57,9	C	56,89
H	3,9	H	3,44

Si depurò mediante cristallizzazione dell'etere metilico. Si eterificò il prodotto saturando con una corrente di acido cloridrico

secco la sua soluzione nell' alcool metilico; l' etere metilico venne ricristallizzato un paio di volte dall'alcole etilico bollente.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,2036 di sostanza secca nel vuoto su acido solforico diedero gr. 0,4516 di CO^2 e gr. 0,0932 di H^2O.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3H(CO^2CH^3)^2N^2C^6H^5$
C	60,46	60,00
H	5,08	4,61

Quest' etere metilico cristallizza dall' alcole in belle tavole appiattite, dure, di splendore vitreo, solubili nell' alcool, etere, specialmente a caldo, insolubili nell' acqua. Fonde senza decomporsi alla temperatura di 84,5-85°,5.

Da 175 gr. di pirrazolo ottenemmo all' incirca 5 gr. di etere dimetilico, che saponificati ci ridiedero il dicarboacido.

Gr. 4,4 di etere metilico sciolti a caldo in 50 cc. di alcole a 90 %, vennero addizionati di una soluzione di alcoolato sodico, preparata sciogliendo 1 gr. di sodio in 50 cc. di alcole assoluto. Si ebbe immediatamente il sale sodico sotto forma di un precipitato bianco gelatinoso. Si evaporò l' alcool a bagno maria ed il residuo sciolto nell' acqua si acidulò con acido solforico diluito e l'acido precipitatosi si cristallizzò dall'acqua bollente.

All'analisi ha dato il seguente risultato:

Gr. 0,2156 di sostanza secca sull'acido solforico diedero cc. 23 di azoto alla temperatura di 21° e alla pressione di 757 mm.

	trovato	calcolato per $C^3H(CO^2H)^2N^2C^6H^5$
N %	12,08	12,06

L' acido 1fenil-dicarbopirrazolico cristallizza dall' acqua bollente in piccole laminette bianche di splendore madreperlaceo, poco solubili nell' acqua fredda e nell' etere, solubili nell' acqua calda e nell' alcool. Riscaldato in tubicino di vetro a pareti sottili fonde decomponendosi con sviluppo gassoso alla temperatura di 231°,5.

Abbiamo fatto reagire sopra quest' acido il bromo nelle stesse condizioni nelle quali uno di noi (Gazz. chim. ital. XX, pag. 470)

l'ha fatto reagire sull' acido 1-fenil-3-5dicarbopirrazolico, ma non abbiamo ottenuto un prodotto bromo-sostituito, bensì l' acido primitivo inalterato.

1fenil-dimetil-pirrazolo.

Si sospesero gr. 47,2 di etilato sodico secco in 400 a 500 gr. di etere secco addizionati di gr. 50 di metil-etil-acetone e sulla miscela si versarono a piccole porzioni e raffreddando gr. 51,4 di formiato d'etile secco, agitando fortemente. Si abbandonò il tutto per 12 ore alla temperatura dell'ambiente, indi si acidulò con acido solforico diluito (gr. 32 di acido concentrato , sciolto in 150 gr. di acqua); si aggiunse ancora acqua per disciogliere il solfato sodico e si separò lo strato acquoso mediante un imbuto a robinetto.

L'etere si lavò ripetutamente con acqua , indi si addizionò nell'imbuto stesso di 75 gr. di fenilidrazina.

Non si notò grande sviluppo di calore, e subito cominciò a separarsi l'acqua, prodotta della reazione. La miscela si abbandonò per 24 ore alla temperatura ordinaria, perchè la reazione si completasse; in seguito si separò l'acqua e si distillò l'etere. Il residuo oleoso si addizionò di 50 gr. di acido ossalico in soluzione concentrata ed il magma cristallino prodottosi si sottopose alla distillazione in corrente di vapore. Col vapor d'acqua distillò il pirrazolo , che abbiamo estratto con etere ; la soluzione eterea fu nuovamente agitata con soluzione acquosa diluita di acido ossalico, indi lavata con acqua , disseccata con cloruro di calcio fuso , e distillato lo sciogliente; rimase come residuo il pirrazolo greggio.

In due preparazioni , fatte partendo da 50 gr. di acetone per volta, abbiamo ottenuto in tutto gr. 85 di pirrazolo greggio, cioè un po' meno del terzo della quantità teorica (100 gr. di metil-etil-acetone danno 260 gr. di pirrazolo).

Il pirrazolo greggio sottoposto alla distillazione passò tutto fra 275-281^0.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1579 di sostanza diedero gr. 0,4414 di CO^2 e gr. 0,0992 di H^2O.

Gr. 0,1396 di sostanza diedero cc. 19,5 di azoto alla temperatura di 8^0,2 ed alla pressione di 750 mm.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{12}N^2$
C	76,23	76,64
H	6,97	6,97
N	16,62	16,27

Abbiamo rettificata la massa dividendola in due frazioni; una piccola porzione distillò a 275-277°; la maggior parte, circa i $^3/_4$ distillò alla temperatura di 277-278°. Rimase un piccolo residuo nero catramoso.

Delle due frazioni si determinò l'azoto.

Frazione 275-277° :

Gr. 0,1672 di sostanza diedero cc. 22,7 di azoto alla temperatura di 8°,2 ed alla pressione di 760 mm.

Frazione 277-278° :

Gr. 0,1415 di sostanza diedero cc. 19,5 di azoto alla temperatura di 9°,1 ed alla pressione di 750 mm.

Ossia in 100 parti :

		trovato	calcolato por $C^{11}H^{12}N^2$
Fraz. 275-277°	N	16,37	16,27
„ 277-278°	N	16,34	

Abbiamo sottoposto il pirrazolo di prima distillazione (275-281°) ad un abbassamento di temperatura di —13° per alcuno ore, ma non abbiamo osservato deposito di materia solida.

Il punto di ebollizione quasi costante ed il non essersi depositata sostanza solida col raffreddamento, sarebbero fino ad un certo punto una prova dell'omogeneità della sostanza, perchè i due metil-pirrazoli ottenuti da Claisen e Roosen (l. c.) se hanno lo stesso punto di ebollizione 254-255°, si comportano in modo differente col raffreddamento; il 1-fenil-3metil-pirrazolo cristallizza e fonde a + 37°, ed in tal modo si può separare dall'isomero.

Il 1fenil-dimetil-pirrazolo è un liquido colorato in giallo chiaro, di odore aromatico, che bolle alla temperatura di 277-278° (termometro nel vapore) : insolubile nell' acqua, solubile nell' alcool e nell'etere. La sua densità, riferita all'acqua è, alla temperatura di 0°, eguale a 1,0747.

Riscaldato con sodio ed alcool dà la reazione di Knorr cogli ossidanti; tanto col dicromato potassico, che coll'acido nitroso e percloruro di ferro si ottiene una bella colorazione rosso-viola.

La sua soluzione cloridrica precipita col cloruro platinico, dando, un cloroplatinato cristallino giallo-chiaro, che però tosto imbrunisce e la decomposizione si accentua col disseccamento. Anche in soluzione acida il cloroplatinato si altera depositando dei fiocchi bruni.

Acidi 1-fenil-metil-carbo-pirrazolici.

10 gr. di pirrazolo, sospesi in 200 cc. di acqua resa alcalina con 1 cc. di liscivia d'idrato potassico al 50 $^0/_0$, e riscaldati a bagno maria, vengono addizionati poco a poco, con frequente agitazione, di una soluzione di 40 gr. di permanganato potassico in un litro di acqua. In 8 ore l'ossidazione è avvenuta: ed allora si elimina la metà quasi del pirrazolo inalterato mediante distillazione in corrente di vapore.

L'acido solforico precipita dal liquido alcalino il carboacido libero, che raccolto sopra un filtro, e asciugato si sottomette a ripetute cristallizzazioni dall'alcole acquoso bollente. Questo prodotto greggio è una miscela di due carboacidi isomeri, che si separano per cristallizzazioni. Si scioglie il prodotto nell'alcole concentrato (94-95 $^0/_0$) bollente, indi si aggiunge acqua calda finchè principia un leggero inalbamento e si lascia raffreddare. Si ripete la cristallizzazione finchè il punto di fusione dei cristalli sia compreso fra 191-192^0,5. Si completa la depurazione convertendolo nuovamente in sale sodico, decomponendo il sale con acido solforico e cristallizzando ancora una volta dall'alcole acquoso l'acido libero. La rendita in acido greggio è molto scarsa, circa il 10 $^0/_0$ del pirrazolo adoperato.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1456 di sostanza secca su acido solforico diedero gr. 0,350 di CO^2 e gr. 0,069 di H^2O.

Gr. 0,1561 di sostanza diedero alla temperatura di 13^0 e alla pressione di 763 mm., cc. 17,8 di azoto.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^3H(CH^3)(CO^2H)N^2C^6H^5$
C	65,55	65,34
H	5,26	4,95
N	13,53	13,86

L' acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico cristallizza in begli aghi fini, bianchi, quasi insolubili nell'acqua fredda, solubili nell'alcool specialmente a caldo; fonde a 191,5-192^0,5.

Sale di calcio $2[C^3H(CH^3)(CO^2)N^2C^6H^5]^2Ca . 3H^2O$.

Si satura l' acido con leggero eccesso di latte di calce, indi si elimina con anidride carbonica a caldo l' eccesso, si evapora la soluzione a bagno maria ed il residuo costituito da piccole laminette cristalline si lava con un po' di alcole. Contiene 1 $^1/_2$ mol. di acqua che perde solo a 180^0.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,2433 di sostanza secca sull'acido solforico, riscaldata a 100^0 non perde di peso, riscaldata a 180^0 perdette gr. 0,0146 di H^2O, e diede gr. 0,0739 di $CaSO^4$.

	trovato	calcolato per $2 . C^{22}H^{18}O^4N^4Ca . 3H^2O$
H^2O %	6	5,75
Ca	8,93	sale secco 9,04

Le acque madri alcooliche del carboacido ora descritto, contengono in soluzione un isomero che, quando si evapori lo sciogliente, si ha sotto forma di una resina giallo-rossa che poco a poco solidifica. Pur depurarlo se ne fece il

Sale di calcio $[C^3H(CH^3)(CO^2)N^2C^6H^5]^2Ca . 2H^2O$.

Si neutralizzò a caldo con latte di calce, e dopo passaggio di anidride carbonica si filtrò, si svaporò a secchezza ed il residuo costituito da scagliette cristalline, lavato coll'alcole dette all'analisi il seguente risultato :

Gr. 0,237 di sostanza perdette a 180^0 gr. 0,0173 di H^2O e dette gr. 0,0711 di $CaSO^4$.

gr. 0,2537 di sostanza perdette a 180^0 gr. 0,0202 di acqua.

Ossia in 100 parti :

	trovato		calcolato per $C^{22}H^{19}N^4O^4Ca . 2H^2O$
H^2O %	7,30	7,95	7,51
Ca	8,82	sale secco	9,04

La quantità di sale calcico ottenuta era all'incirca di 2 gr.

Le acquo madri acide dalle quali s' era separata per filtrazione la miscela dei carboacidi, estratte con etere non cedono che tracce trascurabili di sostanza al detto sciogliente.

Dal sale calcico ora descritto si ebbe l'acido 1fenil-metil-carbopirazolico libero, sotto forma di laminette quadrate bianche lucenti, che fondono senza decomporsi a 133,5-134°,5 solubili nell'alcool ed etere, pochissimo solubili nell'acqua a freddo.

Ossidazione degli acidi 1fenil-metil-carbo-pirrazolici.

Gr. 2,2 di monocarboacido fusibile a 191,5-192°,5, disciolti in 200 cc. di acqua alcalinizzata con 2 cc. di liscivia potassica al 50 % vennero scaldati a bollore in un bagno a cloruro di calcio, e nella soluzione bollente si versò poco alla volta cc. 145 di una soluzione di permanganato potassico al 2,5 %, impiegando gr. 3,60 di permanganato, mentre la quantità calcolata per la trasformazione del CH^3 in COOH è di gr. 3,45.

Il filtrato dall'ossido di manganese, evaporato a piccolo volume e decomposto con acido solforico diluito, diede luogo ad un precipitato che venne agitato con meno di due volumi di etere.

L'etere estrae, sciogliendolo, solo una piccola parte del precipitato, e la distillazione dello sciogliente lasciò un residuo, che constatammo essere un miscuglio di mono-carboacido inalterato e del dicarboacido. Le acque col precipitato in sospensione vennero ancora concentrate a metà volume, e quindi agitate ripetutamente con grande massa di etere fino a soluzione completa. Distillato l'etere rimase come residuo l'acido greggio, che venne cristallizzato una prima volta dall' acqua bollente e ricristallizzato dall' alcool acquoso.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,2115 di sostanza secca sull' acido solforico diedero cc. 22,3 di azoto misurati a 22° e 760 mm.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^8O^4N^2$
N	11,93	12,06

Questo acido 1fenil-dicarbo-pirrazolico cristallizza dall'alcole acquoso in laminette bianche madreperlacee, quasi insolubili nell'acqua fredda e pochissimo solubili nell' etere; solubili nell'alcool, e nell' acqua bollente. Fonde decomponendosi con sviluppo gassoso a 200°,5.

Etere metilico. — Lo preparammo nel modo anzidescritto per il dicarboacido proveniente dal fenil-metil-etil-pirrazolo. Cristallizzato dall'alcool acquoso bollente forma dei lunghi aghi bianchi, setacei, insolubili nell'acqua, solubili nell'alcool ed etere ed anche nell'alcool acquoso bollente. Fonde senza subire alcuna decomposizione alla temperatura di 74,5-75°,5.

All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1536 di sostanza secca sull' acido solforico dettero cc. 14,8 di azoto misurati a 23° e 759 mm.

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{12}N^2O^4$
N	10,77	10,76

L'ossidazione dell' acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico fusibile a 133,5-134°,5, ci diede lo stesso dicarboacido , di cui constatammo l'identità dai caratteri dell' acido libero e da quelli del suo etere metilico, senza però analizzare i composti, causa la scarsezza del materiale ottenuto.

All' incirca gr. 0,9 di acido vennero ossidati nelle condizioni sapradescritte ; l' acido greggio si cristallizzò dall' acqua bollente. Filtrando la soluzione bollente una porzione cristallizzò sul filtro, e questa si riconobbe essere una miscela di mono e dicarboacido. La soluzione filtrata col raffreddamento lasciò depositare delle laminette leggermente colorate in giallognolo che fondevano decomponendosi alla temperatura di 200°. Il suo etere metilico, ottenuto per azione dell' acido cloridrico sulla soluzione metilica, cristallizza in begli aghi setacei che fondono alla temperatura di 74°.

Con queste ricerche si completa la serie dei dicarboacidi pirra-

zolici; rimane da stabilire la posizione dei carbossili negli acidi descritti in questa nota. Di questo problema ci occuperemo, studiando il metilpirrazolo derivante dall'acido 1fenil-metil-carbo-pirrazolico fusibile a 191-192°,5.

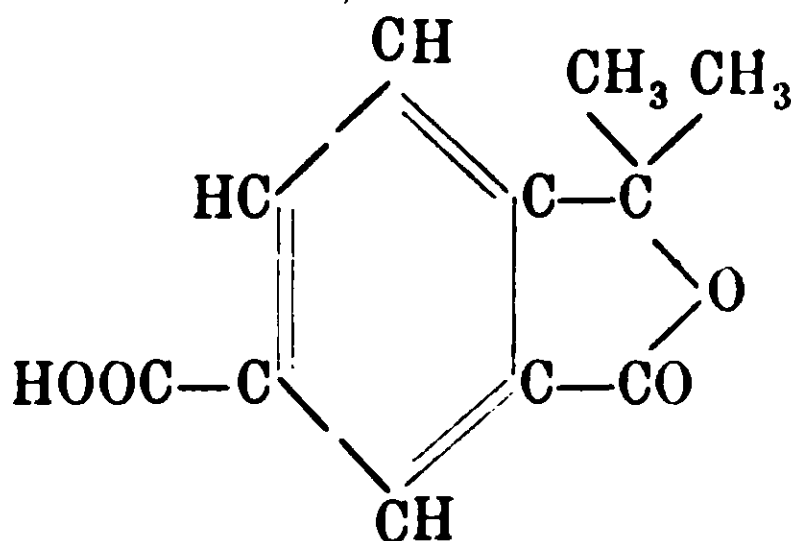
Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sulla scissione delle ftalidi per azione degli alcali caustici;

nota di PIETRO GUCCI.

In un lavoro eseguito in comune dal prof. Cannizzaro e da me ([1]), fu ottenuto un acido monobasico della formula $C_{11}H_{10}O_4$.

A quest'acido, per la sua origine, per il suo comportamento generale e, più di tutto, per essersi scisso nettamente coll' azione della potassa e della soda caustica in acido isoftalico ed acetone, fu assegnata la formula di struttura

```
            CH
           /  \\        CH3 CH3
          /    \\         \ /
       HC/      \\C—C
        ||        |    \
        ||        |     >O
        ||        |    /
HOOC—C\        //C—CO
          \    //
           \  //
            CH
```

considerandolo come una dimetilftalide carbossilica, o acido dimetil-ftalidcarbonico.

Si sa dalle ricerche di Baeyer e Burkhardt ([2]) che la fenolftaleina fusa con potassa si scinde in diossibenzofenone ed acido benzoico; e dalle ricerche di Hemilian ([3]) che l' acido difenilftalidcar-

([1]) V. Rendiconti, pag. 149 e Gazz. chim. XXIII, vol. I, p. 286.
([2]) Ber. XI, 1299.
([3]) Ber. XIX, 3068.

bonico, pure fuso colla potassa, si scinde in benzofenone ed acido isoftalico.

Io mi sono proposto pertanto di studiare se anche le ftalidi sostituite da radicali alcoolici si comportino realmente in modo analogo, come dal prof. Cannizzaro e da me è stato supposto attribuendo al citato acido $C_{11}H_{10}O_4$ la formula sopra indicata.

La dimetilfalide, essendo per la sua costituzione il composto più vicino a tale acido, è stato l'oggetto delle mie prime ricerche.

Preparai la dimetilftalide col processo iniziato da Wislicenus [1] e applicato poi da Kothe [2]. A tale scopo ridussi l'anidride ftalica (gr. 65) pura dal p. fus. 128-129°, in polvere impalpabile e la mischiai intimamente con polvere di zinco liberata il meglio possibile dall'ossido di zinco e dall'umidità.

Misi tale miscuglio in un pallone e vi aggiunsi gr. 130 di joduro di metile seccato col cloruro di calcio di recente fusione. Unii il pallone con un refrigerante a ricadere munito di chiusura a mercurio (la colonna del mercurio era cm. 65) e scaldai a bagnomaria per una settimana, fino a tanto cioè, come Kothe suggerisce, non rifluiva più joduro di metile. A quel punto venne rotto il pallone ed il prodotto della reazione triturato e distillato con acqua finchè passavano gocce oleose. Dal distillato potei ricavare estraendo con etere, oltre 6 grammi di dimetilftalide purissima in grossi cristalli affatto scolorati, con tutti i caratteri descritti dal Kothe e col punto di fus. a 68°; mentre il Kothe stesso dice di avere ottenuto solo 12 grammi di prodotto puro da 200 grammi di anidride ftalica.

Introdussi la dimetilftalide così preparata (gr. 2) e seccata nel vuoto, in una stortina con circa 5 gr. di soda caustica pura e un poco d'acqua, tanto da avere una soluzione omogenea, e poi scaldai lentamente a bagno d' olio fino a 200°. Distillò la più gran parte dell'acqua, rimanendo un residuo solido, perfettamente bianco. Durante questa distillazione non si avvertì odore di sorta. A questo punto unii la stortina con un piccolo collettore tubulato, comunicante per mezzo di una bolla ad acqua e di un tubo a sviluppo di gas, con una campanella capovolta e ripiena d' acqua.

[1] Berl. XVII, 2178.
[2] Ann. 248, 56-59.

Raffreddai con ghiaccio e sale il collettore e con ghiaccio la bolla. Ciò fatto sostituii al bagno ad olio uno di lega di stagno e piombo e gradatamente andai aumentando il riscaldamento. Intanto continuava a distillare dell'acqua e quando la temperatura del bagno fu verso i 250°, comparvero lungo il collo della storta strie di liquido con minutissime gocce oleose; quando la temperatura del bagno fu verso i 300°, cessò ogni segno di reazione e rimase nella stortina un residuo gialliccio di aspetto omogeneo. Non si svolse mai gas.

Il liquido del collettore mandava spiccatissimo l'odore dell'acetone e ridistillato in presenza di carbonato potassico secco, mostrò il punto di ebollizione fra 57-59°, si combinò col bisolfito di sodio svolgendo forte calore e riottenuto dalla combinazione bisolfitica per distillazione con acqua e carbonato sodico, dette coll'aldeide ortonitrobenzoica e soda caustica diluitissima l'indaco azzurro [1].

Non resta dunque dubbio che tale prodotto fosse acetone.

La materia oleosa era in quantità piccolissima ed aveva l'odore di quella materia oleosa che si forma sempre quando si prepara l'acetone anche cogli acetati purissimi.

Il residuo della storta fu ripreso con acqua, in cui si sciolse completamente, ed il soluto fu acidulato con acido cloridrico che dette luogo ad un abbondante precipitato bianco. Estrassi con etere e disciolsi il residuo etereo nell'acqua bollente; decolorai con carbone animale e feci raffreddare. Si separò una materia bianchissima voluminosa in lamelle cristalline che raccolsi su filtro, lavai con acqua fredda e seccai nel vuoto. Fondeva a 121-121°,5 come l'acido benzoico purissimo e come questo sublimava in lamelle e prismi lucenti ed untuosi al tatto. I vapori possedevano quell'odore proprio dei vapori di acido benzoico, odore irritante che provocava la tosse. Scaldato con calce dette benzina.

Pesava gr. 1,01. Dalle acque madri, estraendo con etere, potei ricavare altro acido benzoico che in tutto arrivò a formare gr. 1,21 (quant. teor. per gr. 2 di dimetilftalide gr. 1,50).

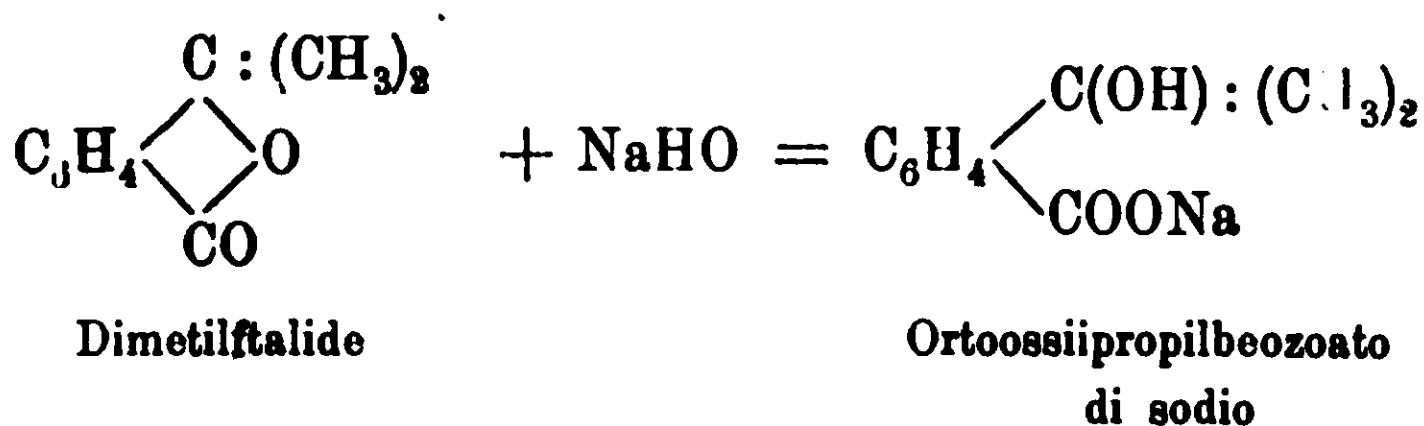
Mi sembra dunque dimostrato che la dimetilftalide nelle condizioni descritte si scinde nettamente in acetone ed acido benzoico. Questa maniera di scissione, conferma la formula di struttura data

[1] Penzoldt, Fr. 24, 149.

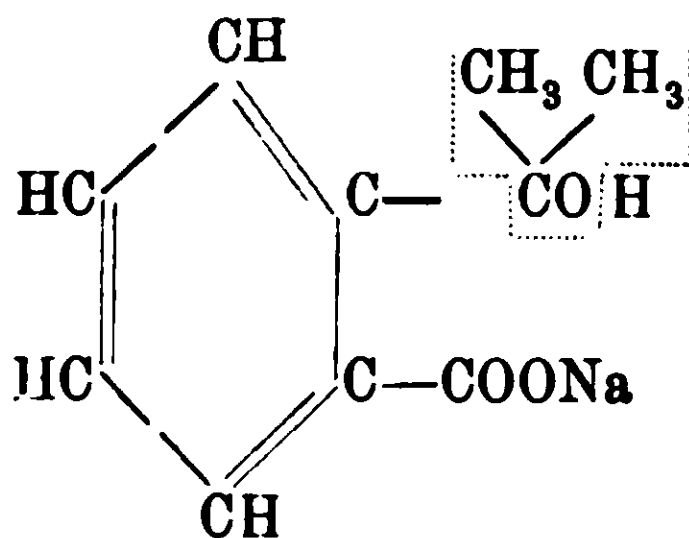
dal prof. Cannizzaro e da me al surricordato acido $C_{11}H_{10}O_4$, corrispondendo perfettamente alla costituzione già assegnata alle ftalidi.

Il Rothe facendo agire la potassa concentrata sulla dimetilftalide alla temperatura del bagnomaria [1], ottenne il sale potassico dell'acido ortoossiisopropilbenzoico $C_6H_4\langle{}^{C(OH):(CH_3)_2}_{COOK}$ la cui formazione servì a dimostrargli la natura lattonica e con ciò la costituzione asimmetrica della dimetilftalide: quindi si può ammettere che anche colla soda si formi dapprima il sale analogo secondo la seguente equazione:

$$C_6H_4\langle{}^{C:(CH_3)_2}_{CO}\rangle O + NaHO = C_6H_4\langle{}^{C(OH):(CH_3)_2}_{COONa}$$

Dimetilftalide — Ortoossiipropilbeozoato di sodio

e che questo si scinda poi in acetone e benzoato alcalino secondo lo schema

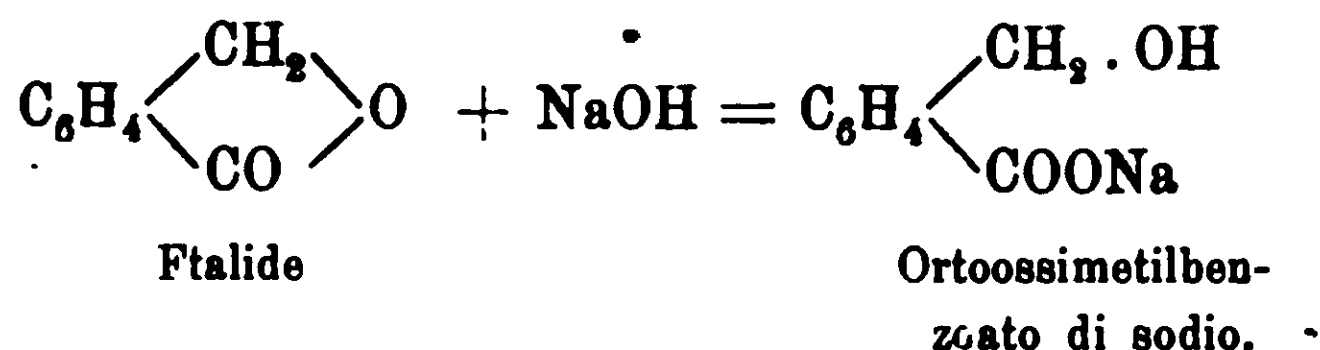
$$\begin{array}{c} HC=CH-C(-C(CH_3)_2OH) \\ HC=CH-C-COONa \end{array}$$

(anello benzenico: CH, HC, C—, HC, CH, C—COONa; gruppo $CH_3\ CH_3$ / CO H staccato da linea punteggiata)

Trattai la ftalide semplice con idrato sodico in modo eguale a quello sopra descritto; ma non ottenni l'acido benzoico e l'aldeide formica come avrebbe dovuto avvenire se la scissione si facesse come nella dimetilftalide: ottenni bensì acido ftalico in quantità, si può dire, teorica e idrogeno puro. In questo caso dunque è

[1] Ann. 248, 59-60.

avvenuto che il gruppo alcoolico primario formatosi nella prima fase della reazione

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\right\rangle O + NaOH = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\COONa\end{matrix}\right.$$

Ftalide — Ortoossimetilbenzoato di sodio.

in luogo di distaccarsi, è diventato gruppo carbossilico.

L'acido ftalico lo riconobbi perchè scaldato si scisse in acqua e nella sua anidride la quale fondeva esattamente a 128° e colla resoroina dava la resorcinftaleina.

Continuerò le esperienze colle altre ftalidi alchiliche, sperimentando anche l'azione dell'idrato di potassio.

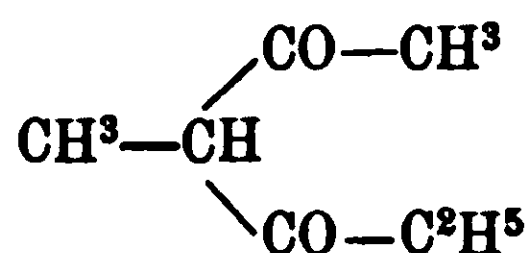
Roma. Istituto chimico dell'Università.

Sul fenil-etil-dimetil-pirrazolo;

nota di L. BALBIANO.

Nella Nota *Sopra una nuova serie di composti del platino derivanti dai pirrazoli* (Rend. Linc. Vol. VII, 2° sem., p. 26), mi sono proposto di tentare la preparazione di un pirrazolo tetrasostituito, per istudiare il comportamento del suo cloroplatinato sotto l'azione del calore; riferisco ora brevemente le esperienze fatte ed i risultati ottenuti.

Ho preparato l'acetilpropioniletano disimmetrico

$$CH^3-CH\left\langle\begin{matrix}CO-CH^3\\CO-C^2H^5\end{matrix}\right.$$

col metodo proposto da L. Claisen (Berl. Berichte t. **22**, p. 1016) facendo reagire il sodio sopra una miscela di etere acetico e di dietilacetone. Ho isolato il β-dichetone mediante il composto ra-

mico, che ricristallizzato dalla miscela di benzina e ligroina fondeva a 192^0 e dava all'analisi :

	trovato	oalcolato per $C^{14}H^{22}O^4Cu$
C	53,07	52,99
H	6,90	6,94

Da 100 gr. di dietilacetone ho ottenuto 14 grammi di composto ramico puro. che decomposto colla quantità richiesta di acido solforico diluito, diede il β-dichetone libero. Alla soluzione eterea del dichetone aggiunsi una soluzione eterea contenente la quantità calcolata (gr. 9,4) di fenilidrazina; la reazione incominciò subito, indicata dall'eliminazione di acqua, e si lasciò in riposo alla temperatura dell'ambiente durante 24 ore, perchè si completasse. Dopo si agitò con soluzione diluita di acido ossalico per eliminare la piccola quantità di fenilidrazina che non avesse reagito , e si distillò l'etere.

Il residuo etereo, olio colorato in rosso-giallo, si distillò frazionatamente. La temperatura salì rapidamente a + 270, passando prima alcune goccie di dichetone inalterato, e siccome si avvertiva un leggero sviluppo di ammoniaca , si proseguì la distillazione a pressione ridotta.

Alla pressione di mm. 75 di mercurio, il composto distillò tutto alla temperatura di 150^0. Ottenni in tal modo circa 12 gr. di pirrazolo tetrasostituito.

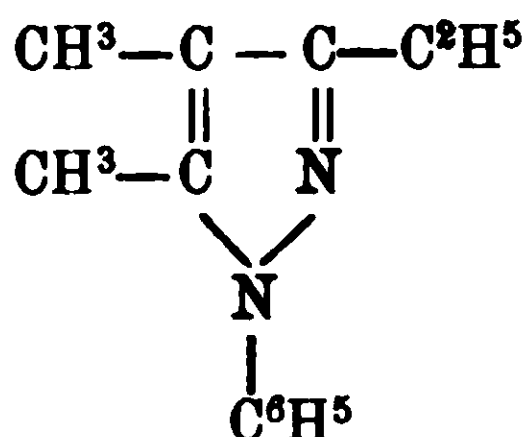
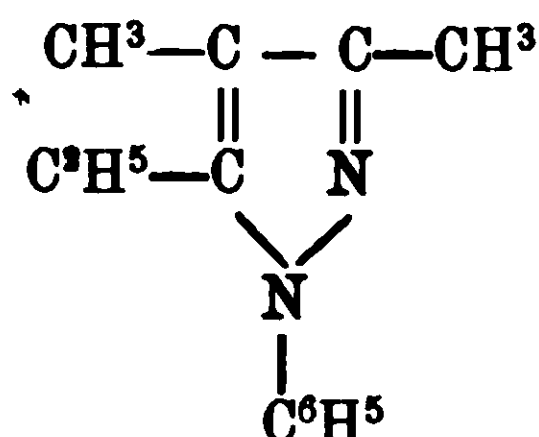
All'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,1744 sostanza, gr. 0,5001 CO^2, gr. 0,1239 H^2O.
Gr. 0,1888 sostanza, azoto cc. 22,1 alla temperatura di 7^0,2 ed alla pressione di 748 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{16}N^2$
C	78,15	78,00
H	7,89	8,00
N	14,1	14,00

Il 1fenil-etil-dimetil-pirrazolo, che può essere rappresentato da una delle formole di costituzione:

$$\begin{array}{c} CH^3—C — C—C^2H^5 \\ \| \quad \| \\ CH^3—C \quad N \\ \diagdown \diagup \\ N \\ | \\ C^6H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3—C — C—CH^3 \\ \| \quad \| \\ C^2H^5—C \quad N \\ \diagdown \diagup \\ N \\ | \\ C^6H^5 \end{array}$$

1-fenil-3etil-4-5dimetil-pirrazolo   1fenil-3-4dimetil-5-etil-pirrazolo

è un liquido colorato in giallo d'oro, di odore aromatico, insolubile nell'acqua, solubile nell'alcool e nell'etere. La soluzione alcoolica bollente trattata col sodio dà un pirrazolino riconoscibile alla colorazione violetta che assume la sua soluzione, acidulata con acido solforico, col dicromato potassico, col cloruro ferrico e col nitrito sodico.

Cloroplatinato $[C^3(CH^3)^2C^2H^5N^2C^6H^5HCl]^2PtCl^4 , 2H^2O$.

Il cloroplatinato si preparò sciogliendo il pirrazolo nell' acido cloridrico di media concentrazione ed aggiungendo cloruro platinico in soluzione leggermente acida. Si produsse un precipitato formato da pagliette gialle brillanti, che ricristallizzato dall' acido, si depositò in belle laminette giallo-rosse fusibile a 175° con decomposizione, se disseccato nella stufa ad acqua. Questo cloroplatinato contiene due mol. di acqua di cristallizzazione che non perde nel vuoto sull'acido solforico, ma la perdita avviene facilmente quando si riscaldi in una stufa a vapor d'acqua.

Gr. 1,0244 di sale disseccato nel vuoto sull'acido solforico perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0494 di acqua.

Gr. 0,9824 di sale perdettero nella stufa ad acqua gr. 0,0438.

Ossia in 100 parti:

	trovato		calc. per $[C^{13}H^{16}N^2HCl]^2PtCl^4,2H^2O$
H^2O	4,82	4,45	4,25

Nella 1ª analisi dove la perdita raggiunse il 4,82 °/₀ s'era eliminato anche traccio di acido cloridrico e difatti:

Gr. 0,1822 di sale secco dettero gr. 0,0454 di platino.

Invece: gr. 0,3249 di sale secco della seconda frazione dettero gr. 0,078 di platino.

Ossia in 100 parti:

	trovato		calcolato per $[C^{13}H^{16}N^2HCl]^2PtCl^4$
Pt	24,91	24,00	24,00

Si sottopose il cloroplatinato al riscaldamento in una stufa di V. Meyer (Berl. Berichte 18, 2999), operando tanto sul cloroplatinato anidro che su quello idratato.

I risultati furono i seguenti:

I. gr. 0,9386 di cloroplatinato anidro

riscaldati per 14 ore a 132-133^0 perdettero di peso gr. 0,129 ossia 13,7 $^0/_0$;

riscaldati per 16 ore a 168-170^0 perdettero di peso gr. 0,1574 ossia 16,7;

riscaldati per 16 ore a 204-205^0 perdettero di peso gr. 0,1954 ossia 20,81.

Il residuo era una massa bruna che dava una polvere color rosso-mattone.

Gr. 0,2098 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0654 di Pt, ossia 31,17 $^0/_0$.

II. gr. 3,6628 di cloroplatinato idratato riscaldati a 100-180-190-230^0 in una stufa ordinaria di Rammelsberg perdettero di peso gr. 0,9248, ossia il 25,24 $^0/_0$.

Anche in questo caso il residuo era una massa colorata in rosso bruno, che polverizzata dava una polvere giallognola attaccaticcia.

Gr. 0,2942 di questo residuo lasciarono alla calcinazione gr. 0,0926 di platino, ossia 31,47 $^0/_0$.

Le due frazioni di residuo rimaste, ridotte in polvere fina, si fecero bollire con 500 cc. di alcool assoluto. La maggior parte si disciolse, e colla distillazione della soluzione filtrata rimase una sostanza amorfa colorata in giallo-chiaro, che all' analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1608 di sostanza secca sull'acido solforico lasciarono gr. 0,0498 di platino.

Gr. 0,267 di sostanza diedero gr. 0,445 di CO^2 e gr. 0,1036 di H^2O.

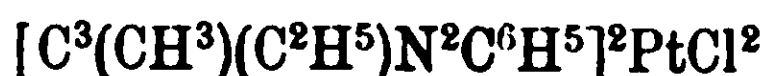
Gr. 0,1996 di sostanza diedero cc. 14 di azoto alla temperatura di 14^0,4 ed alla pressione ridotta a 0^0 di mm. 754,54.

Gr. 0,1722 di sostanza, richiesero cc. 5,2 di soluz. N/10 di $AgNO^3$.

Da questi dati si calcola in 100 parti :

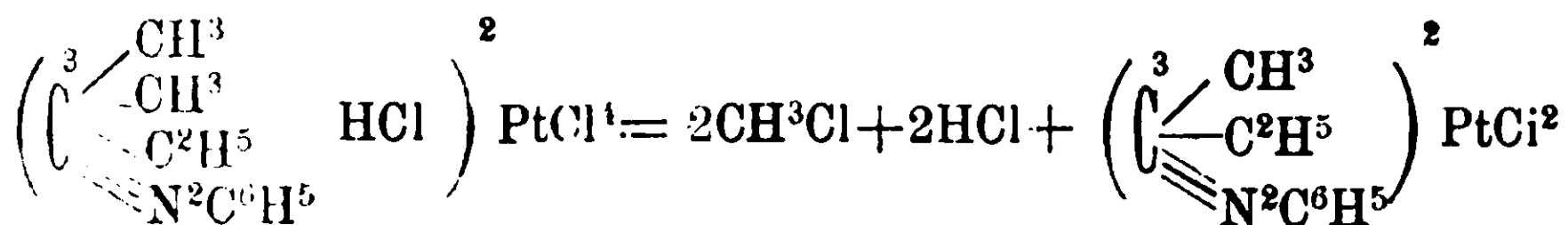
Pt 30,97 C 45,31 H 4,30 N 8,18 Cl 10,72

Da questi dati analitici si dedusse, che il composto generatosi per azione del calore sul cloroplatinato di 1fenil-dimetil-etil-pirrazolo è rappresentato dalla formola

$$[C^3(CH^3)(C^2H^5)N^2C^6H^5]^2PtCl^2$$

la quale richiede in 100 parti :

Pt 30,58 C 45,28 H 4,09 N 8,81 Cl 11,17

Questo nuovo composto differenzia dal cloroplatinato per $2CH^3Cl$ e 2HCl in meno.

$$\left(C^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\\N^2C^6H^5\end{cases} HCl\right)^2 PtCl^4 = 2CH^3Cl + 2HCl + \left(C^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\N^2C^6H^5\end{cases}\right)^2 PtCl^2$$

Ora la perdita di $2CH^3Cl + 2HCl$ corrisponde al 21,50 %,
e l'esperienza mi ha dato . . . . 20,81.

Nella seconda determinazione fatta col cloroplatinato idratato la perdita trovata fu del 25,24 %

Calcolato per $2H^2O + 2CH^3Cl + 2HCl$ 24,84 %.

Ho creduto necessario corredare il risultato interessante ottenuto, con altre determinazioni quantitative che mi hanno fatto conoscere a fondo il meccanismo di questa eliminazione.

La prima determinazione da farsi era di dimostrare che veramente si isolava cloruro di metile e misurarlo. Perciò riscaldai una quantità pesata di cloroplatinato in un tubo di vetro chiuso ad una estremità ed all' altra unito con una pompa a mercurio. Fatto il vuoto nell'apparecchio ed adattata una campanella per la raccolta dei gas, si riscaldò lentamente e gradatamente a 150-180°. Trascorse otto ore di riscaldamento si rifece il vuoto; ed il gas raccolto, dopo assorbimento dell'acido cloridrico coll'idrato sodico, si riconobbe essere nient' altro che azoto. Nel tubo era rimasto platino misto a sostanza carboniosa.

Lo stesso risultato ottenni operando il riscaldamento in un' atmosfera di anidride carbonica secca. Una quantità pesata di cloroplatinato riscaldata lentamente e gradatamente per 8 ore da 150-190° ha perduto di peso il 35,6 % ed il gas sviluppatosi, non assorbibile dagli idrati alcalini, era azoto.

Con queste esperienze rimase indiscutibilmente stabilito che la decomposizione del cloroplatinato in queste condizioni era stata profonda; che non s'era eliminato cloruro di metile e che l'ossigeno era un elemento necessario per la trasformazione.

Mi occupai in secondo luogo di determinare l' acido cloridrico che si eliminerebbe da un dato peso di cloroplatinato riscaldato in una corrente d'aria.

In un tubo a disseccamento di Liebig s' introdusse gr. 0,1704 di cloroplatinato seccato all'aria e si riscaldò in bagno di limatura di ferro facendo contemporaneamente passare una lenta corrente di aria purificata e disseccata. All' uscita del tubo di Liebig era disposto un apparato condensatore contenente acqua per trattenere l'acido cloridrico.

Riscaldamento	8 ore a 100-110°	perdita	gr.	0,0251	14,8 %
„	8 ore a 140-145°	„	„	0,0272	14,9 %
„	8 ore a 160-180°	„	„	0,0286	16,7 %.

Durante il riscaldamento s'era condensata nella parte fredda del tubo di Liebig una piccola quantità di sostanza oleosa, che nel 3° periodo di riscaldamento s'era poco a poco trasformata quasi tutta in una massa solida porcellanea bianca. Riscaldata in una corrente d' aria questa sostanza dava vapori irritanti. Si scioglieva lentamente nell' acqua, e la soluzione acquosa, addizionata di poche goccie di idrato sodico e di nitrato di argento ammoniacale, riscaldata a bagno maria dava un bellissimo specchio di argento metallico.

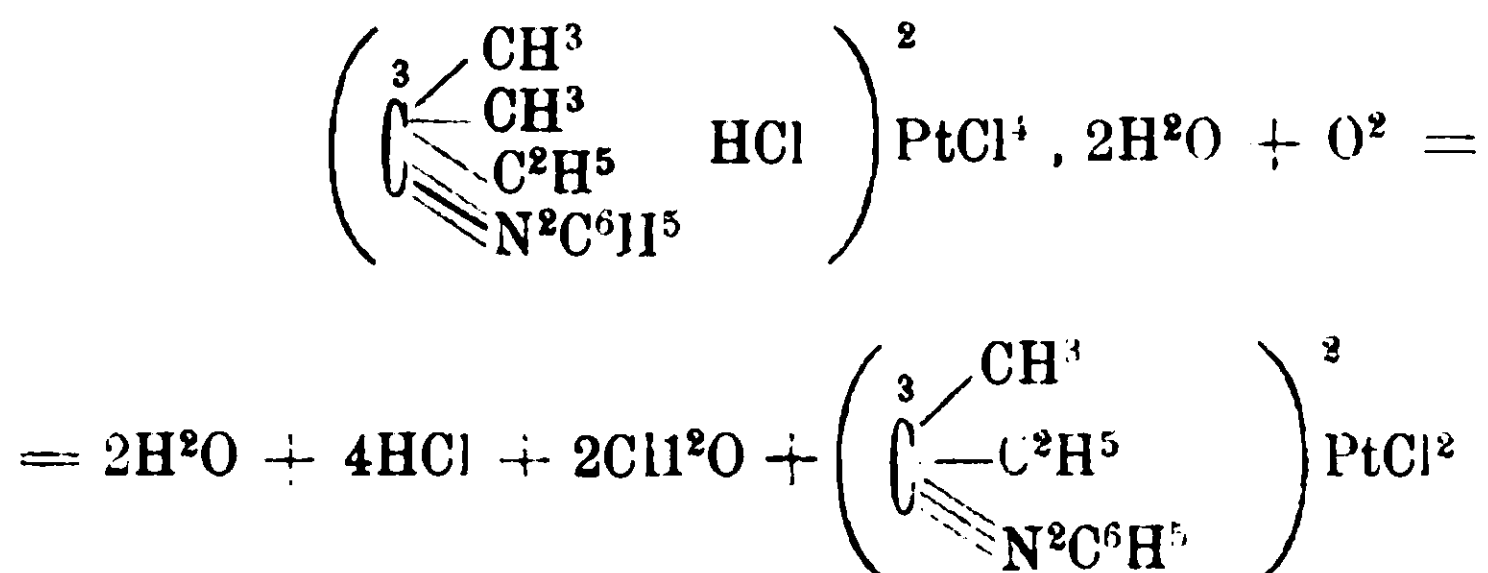
Tutte queste proprietà e reazioni mi dimostrano che la sostanza in parola è il triossimetilene, il quale secondo Butlerow (Liebig's Ann. t. 115, p. 326) si combina coll' acido cloridrico secco dando un composto oleoso. La quantità di questa sostanza era di gr. 0,0132, ossia il 7,74 %.

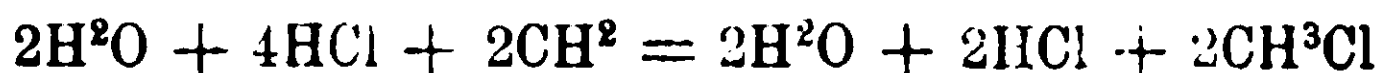
La perdita complessiva subita dai gr. 0,1704 di cloroplatinato fu di gr. 0,0418 che corrisponde al 24,53 %.

La quantità di acido cloridrico svoltasi e pesata in soluzione, quindi dosata coll'ammoniaca N/100, fu di gr. 0,02233, ossia il 13,1 %.

La formazione di triossimetilene, polimero dell'aldeide formica, mi permette di spiegare l'intervento dell'ossigeno atmosferico nella reazione. La decomposizione ha luogo secondo la seguente equazione:

$$\left(C_3 \begin{cases} CH^3 \\ CH^3 \\ C^2H^5 \\ N^2C^6H^5 \end{cases} HCl \right)^2 PtCl^4 \, , 2H^2O + O^2 =$$

$$= 2H^2O + 4HCl + 2CH^2O + \left(C_3 \begin{cases} CH^3 \\ C^2H^5 \\ N^2C^6H^5 \end{cases} \right)^2 PtCl^2$$

la quale richiede per la parte volatile,

$$2H^2O + 4HCl + 2CH^2 = 2H^2O + 2HCl + 2CH^3Cl$$

appunto la perdita del 24,84 %; trovato 24,53

			calcolato %		trovato
per la formazione di	2CH²O	calcolato %	7,1	trovato	7,74
„ „ „	2HCl	„	8,6		
„ „ „	3HCl	„	12,95	„	13,1
„ „ „	4HCl	„	17,2		

In quest' ultima determinazione bisogna osservare che non sappiamo quanto acido cloridrico assorbe il triossimetilene; inoltre la massa ottenuta era evidentemente una miscela di triossimetilene e del composto di Butlerow, perchè non completamente solida.

In una seconda determinazione fatta con gr. 0,866 di cloroplatinato seccato sull' acido solforico ho ottenuto gr. 0,1294 di HCl, ossia il 14,9 %. Anche in questo caso ottenni un sublimato, in parte solido, che riduceva il nitrato d'argento ammoniacale.

Il residuo del sale rimasto nel tubo di Liebig era una sostanza amorfa, giallo-rossiccia, che polverizzata dava una polvere giallo chiara.

All'analisi dette il seguente risultato:

Gr. 0,1239 di sostanza dettero gr. 0,0381 di platino.

Gr. 0,1639 di sostanza risultante dal riscaldamento dei gr. 866 di cloroplatinato dettero gr. 0,0505 di platino.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C^{12}H^{13}N^2)^2PtCl^2$
Pt	30,75	30,81	30,58

Tentai di ottenere il 1fenil-metil-etil-pirrazolo dal composto platinico per riscaldamento in tubo chiuso con soluzione satura di idrogeno solforato (Rend. Acc. Lincei, Vol. I, p. 371). Allo scopo ho riscaldato per 5 a 6 ore alla temperatura di 120-130°, gr. 2 di composto con 50 cc. di soluzione satura a 0° di gas solfidrico, ma non ebbi reazione. Si elevò la temperatura a 200-210°; il tubo non resistette quantunque fosse chiuso colla massima cura.

Ho provato ancora a trattare il nuovo composto con acqua regia, ed ho verificato che esso si comporta nello stesso modo degli altri dicloroplatopirrazoli sostituiti (Rend. Acc. Lincei, vol. I, 2° sem., p. 366).

Gr. 2 di composto vennero riscaldati a bagno maria con 40 cc. di acqua regia nel modo descritto nella mia Nota: *Sopra i composti platopirrazolici*. Il prodotto risultante si lavò bene con acqua, che esporta appena traccie di cloruro platinico; si asciugò fra carta e si seccò sull'acido solforico.

All'analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,1364 di sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0324 di platino.

Gr. 0,1336 di sostanza richiesero cc. 11,2 di soluz. N/10 di $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti:

Pt	23,68	Cl	29,76

Ora un composto diclorurato $(C^{12}H^{11}N^2Cl^2)^2PtCl^2$, richiede

Pt	25,12	Cl	27,54

ed un composto triclorurato $(C^{12}H^{10}N^2Cl^3)^2PtCl^2$, richiede

Pt	23,01	Cl	33,71

Per trasformare la miscela in un composto unico, trattai la por-

zione residua con altri 40 cc. d'acqua regia. Il composto ben lavato e disseccato diede all'analisi il seguente risultato:
Gr. 0,1443 di sostanza dettero gr. 0,0331 di platino.
Gr. 0,1922 di sostanza richiesero cc. 18 di soluz. N/10 di $AgNO^3$.
Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $\{C^{12}H^{10}N^2Cl^3\}PtCl^2$
Pt	23,09	23,01
Cl	33,24	33,71

Il dicloroplatometiletilfeniltricloropirrazolo si presenta sotto forma di una polvere giallo-rossiccia che al microscopio polarizzatore presenta una struttura cristallina. È insolubile nell'acqua e nel l'alcool.

Finalmente ho fatto reagire quantità equimolecolari di 1fenil-dimetil-etil-pirrazolo e cloroplatinato sodico in soluzione acquoso alcoolica, ma anche dopo una prolungata ebollizione in apparecchio a ricadere, ho avuto una piccola parziale resinificazione e riottenni la maggior parte delle due sostanze inalterate.

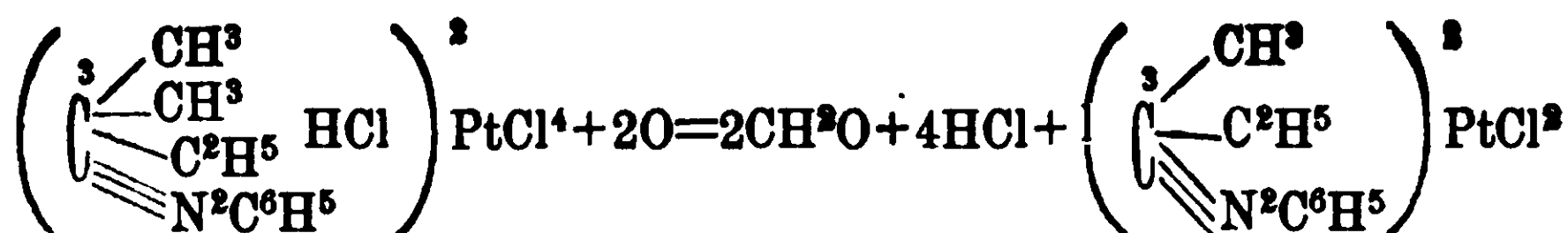
Riepilogando i fatti descritti emergono le seguenti conclusioni.

Un pirrazolo nel quale tutto l'idrogeno, sia metinico che imidico, è sostituito da radicali idrocarbonici, dà un cloroplatinato il quale per azione del calore si trasforma in un composto *dicloroplatopirrazolico.* Perciò anche i pirrazoli completamente sostituiti seguono la regola, da me scoperta, caratteristica di tale serie di composti.

Per controprova ho dimostrato che il composto dicloroplatopirrazolico ottenuto dà un tricloro-derivato, come i composti dicloroplatopirrazolici sostituiti (Rend. Acc. Lincei, I, p. 366) quando viene trattato con acqua regia.

Il meccanismo della trasformazione in dicloroplatopirrazolo non è così semplice, come quando nel nucleo carboazotato si trova ancora idrogeno metinico. Allora si eliminano nettamente quattro molecole di acido cloridrico, mentre in questo caso non avviene semplicemente l'eliminazione di 2 mol. di acido cloridrico e 2 mol. di cloruro di metile, quantunque come somma la perdita di peso ammonti precisamente alla eliminazione di questi due composti. Ho dimostrato che per la trasformazione è necessario l'intervento

dell'ossigeno perchè essa non ha luogo nel vuoto, nè in un'atmosfera di anidride carbonica, e l'ossigeno interviene per ossidare il gruppo metilene CH^2 e trasformarlo in aldeide formica. Questo modo di decomposizione dobbiamo dunque rappresentarlo coll' equazione :

$$\left(C^3\begin{cases}CH^3\\CH^3\\C^2H^5\\N^2C^6H^5\end{cases} HCl\right)^2 PtCl^4 + 2O = 2CH^2O + 4HCl + \left(C^3\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\\N^2C^6H^5\end{cases}\right)^2 PtCl^2$$

È molto probabibile che quest' assorbimento di ossigeno abbia luogo sotto l' influenza di una piccolissima quantità di platino, molto diviso, che per una decomposizione profonda della molecola si genera in prima fase, ed in appoggio a ciò sta il fatto che nelle diverse analisi del dicloroplatopirrazolo ho sempre trovato una quantità di platino un po' maggiore di quella richiesta dalla teoria.

	trovato			calcolato
Pt	31,47	30,75	30,81	30,58

Nel terminare debbo esprimere i miei ringraziamenti al signor G. De-Santis studente in questo laboratorio, che mi aiutò efficacemente nelle sopradescritte ricerche.

Roma. Istituto chimico dell'Università.

Ricerche sul gruppo della canfora;

nota II di UGO ALVISI.

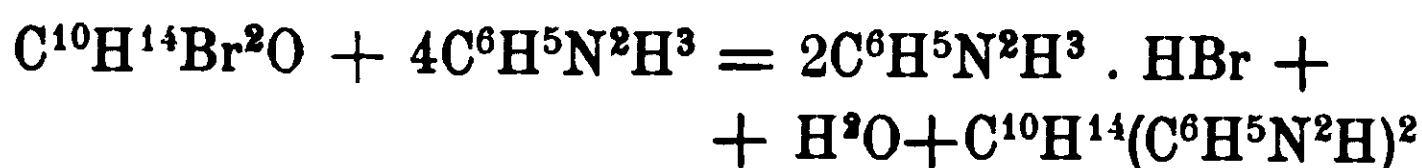
In una nota precedente (1), riferivo i risultati dell' ossidazione dell'α-bibromocanfora e dell' azione della fenilidrazina sulla medesima, e mi proponevo di studiare nello stesso senso la β-bibromocanfora. Rendo conto ora di queste ricerche.

(1) Gazz. chim., t. XXII, p. I, p. 265.

Azione della fenilidrazina sulla β-bibromocanfora.

La β-bibromocanfora adoperata proveniva dalla fabbrica del dott. Th. Schuchardt e non si ebbe che a depurarla per cristallizzazione dall'alcole. Fondeva a 115-115^0,5 e conteneva 52,13 $^0/_0$ di bromo (Teoria 51, 61).

Si fecero reagire 4 pesi molecolari di fenilidrazina sopra uno di β-bibromocanfora, cioè secondo l'equazione:

$$C^{10}H^{14}Br^2O + 4C^6H^5N^2H^3 = 2C^6H^5N^2H^3 . HBr + \\ + H^2O + C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$$

Le quantità adoperate in tutti i saggi furono le seguenti:

β-bibromocanfora	gr.	5
Fenilidrazina	„	7

Adoperando quantità maggiori la reazione accade violenta con formazione di gran quantità di resine e sviluppo di ammoniaca. Le condizioni dell'esperienza furono i seguenti: Si riscaldò il miscuglio in bagno d'acqua a 100^0 per un'ora. A poco a poco si deposero delle laminette bianche splendenti e la massa si colorò in rosso senza che si avesse sviluppo di gas. Dopo raffreddamento fu trattata con etere; rimasero indisciolti gr. 4,35 di composto cristallino, che era bromidrato di fenilidrazina, come lo comprovò la seguente determinazione di azoto:

Gr. 0,2395 di sostanza diedero cc. 31,1 di azoto alla temperatura di 18^0,4 ed alla pressione barometrica di 758 mm., quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^5N^2H^3 . HBr$
Az	14,87	14,81

Riscaldando per un tempo più lungo le sostanze messe in reazione non si ha reddito maggiore. Se la reazione fosse stata completa nel senso indicato dall' equazione sovrascritta, si sarebbero dovuti ottenere gr. 6,4 di bromidrato di fenilidrazina.

La soluzione eterea si agitò ripetutamente con una soluzione

acquosa diluita di acido ossalico per asportare la fenilidrazina inalterata, quindi, distillato l'etere, il residuo, che era una massa rossastra vischiosa solidificantesi a freddo, si sottopose alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, col quale passarono gr. 1,3 di β-bibromocanfora inalterata, fondente a 115°. Stante la poca volatilità della β-bibromocanfora, essa si separa molto difficilmente dal composto canfoidrazinico e non è che dopo ripetute distillazioni in corrente di vapor d' acqua che si riesce ad avere un prodotto abbastanza puro per l' analisi. La β-bibromocanfora, rimasta inalterata nelle diverse preparazioni fatte, venne sottoposta ad un frazionamento metodico dall'alcole, per cercare se si fosse trasformata in parte in prodotto monobromurato, ma tutte le frazioni presentarono lo stesso punto di fusione (115-116°) e le proprietà della β-bibromocanfora. In altre preparazioni non si asportò con acido ossalico la fenilidrazina rimasta inalterata nella reazione, ma si sottopose direttamente il miscuglio alla corrente di vapor di acqua.

Il residuo della distillazione in corrente di vapor d' acqua è un liquido giallo-rossastro, che col raffreddamento si rappiglia in una massa solida amorfa, facilmente polverizzabile, di color giallo-canario e del peso di gr. 3,66.

Da due preparazioni diverse ottenni prodotti che all' analisi di Az, C ed H diedero i seguenti risultati :

Gr. 0,2525 di sostanza disseccata nel vuoto sull' acido solforico, diedero cc. 33,5 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 759,5 mm.;

Gr. 0,2629 diedero cc. 34,5 di azoto alla temperatura di 10°,9 ed alla pressione barometrica di 760 mm.;

Gr. 0,2718 di sostanza, disseccata c. s., diedero gr. 0,7576 di CO^2 e gr. 0,1823 di H^2O;

Gr. 0,2237 diedero gr. 0,6243 di CO^2 e gr. 0,1550 di H^2O; quindi in 100 parti :

	trovato	
Az	15,55	15,62
C	76,01	76,11
H	7,45	7,69

Un composto della formola $C^{10}H^{14}\begin{matrix} \diagup C^6H^5N^2H \\ \diagdown C^6H^5N^2H \end{matrix}$ richiede in 100 p.

Az	16,18
C	76,30
H	7,51

Nel dubbio che l'acqua, formantesi nella reazione, impedisse la ulteriore azione della fenilidrazina sulla β-bibromocanfora, tentai la reazione riscaldando il miscuglio in bagno d' acqua a 100° nel vuoto per due ore. Distillò dell' acqua ed operando nel modo sovradescritto, ottenni :

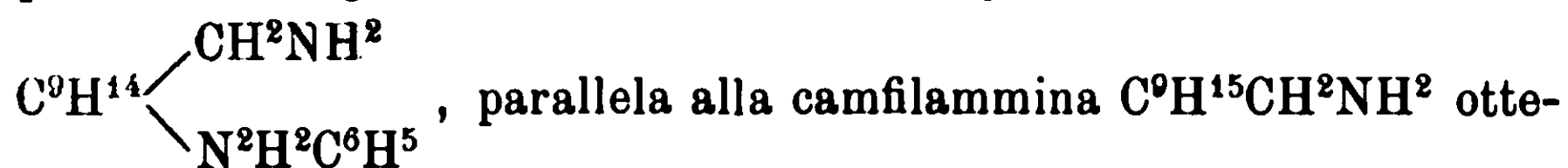
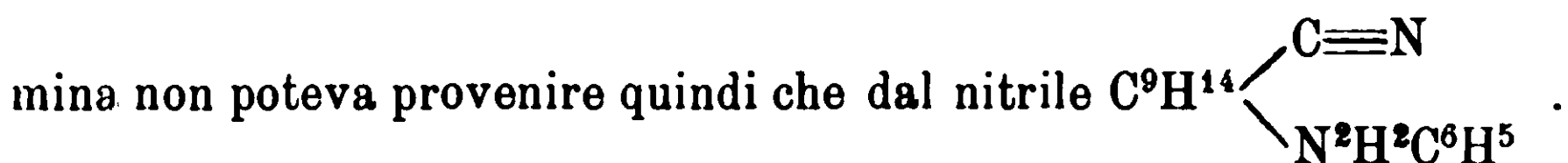
Gr. 6,2 di bromidrato di fenilidrazina (Teor. 6,4).
Gr. 5,4 di composto camfoidrazinico („ 5,5).
Gr. 0,2401 di quest' ultimo, disseccato nel vuoto sull' acido solforico, diedero all'analisi cc. 33 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 753 mm.

Quindi in 100 parti :

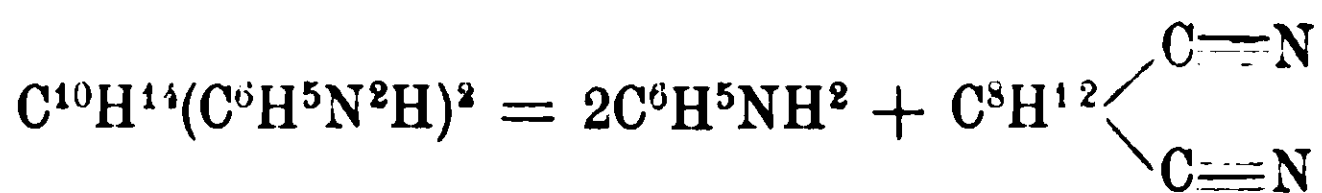
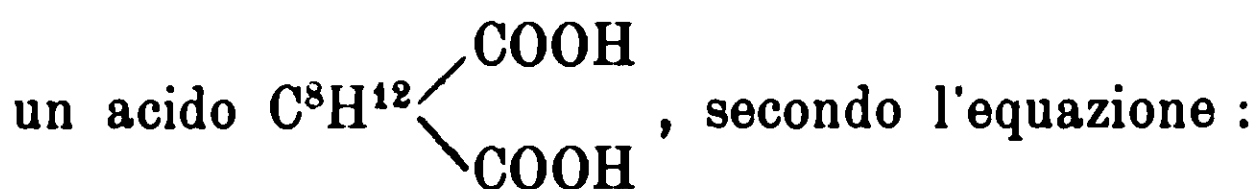
	trovato	calcolato per $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$.
Az	15,97	16,18

Riscaldato in tubicino di vetro sottile questo nuovo idrazone, alla temperatura di 58-60° si addensa e fonde a 68°,5 ; è insolubile nell'acqua, ma si scioglie nell'alcole, nell'etere, nel benzolo e nell'acido acetico. La sua soluzione nell'acido solforico concentrato è di un bel colore rosso-viola intenso: da questa con alcali riprecipita inalterato. Agitato con acido solforico (1 p. per 3 p. d'acqua) e addizionato di una soluzione acquosa di bicromato potassico, dà una colorazione rosso-violacea. Agitato con acido cloridrico si raggruma, e solo in un eccesso disciogliesi completamente: la soluzione cloridrica dà un precipitato giallo con cloruro platinico, ma ben presto il cloroplatinato si decompone.

Il professor Balbiano (Rend. Acc. Lincei, 1886, pag. 101, e Gazz. chim. ital. t. XVII, 1887), per azione dell' acido cloridrico sulla canfofenilidrazina e sulla canfildifenildiidrazina, ottenne sempre formazione di cloridrato di anilina, e nel 1° caso il nitrile $C^9H^{15}-C \equiv N$ dell' acido canfolenico, che il Nägeli (Berl. Ber. t. XVI, p. 2982)

aveva avuto dall' azione del cloruro di acetile sulla canforossima e di cui H. Goldschmidt (Berl. Ber. t. XVII, pag. 2069) aveva poi dimostrata la funzione; e nel 2° caso una sostanza che con idrato potassico svolgeva ammoniaca e all' idrogenazione dava la base $C^9H^{14}\begin{matrix} \diagup CH^2NH^2 \\ \diagdown N^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$, parallela alla camfilammina $C^9H^{15}CH^2NH^2$ ottenuta dal Goldschmidt dal nitrile canfolenico. La canfilfenilidrazinammina non poteva provenire quindi che dal nitrile $C^9H^{14}\begin{matrix} \diagup C\equiv N \\ \diagdown N^2H^2C^6H^5 \end{matrix}$.

Io ho tentato sull' idrazone $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$ una serie di reazioni dirette nello stesso senso allo scopo di ottenere il nitrile di un acido $C^8H^{12}\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, secondo l'equazione :

$$C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2 = 2C^6H^5NH^2 + C^8H^{12}\begin{matrix} \diagup C\equiv N \\ \diagdown C\equiv N \end{matrix}$$

e da esso per idrogenazione la base corrispondente $C^8H^{12}\begin{matrix} \diagup CH^2NH^2 \\ \diagdown CH^2NH^2 \end{matrix}$.

La formazione di questo nitrile necessita la separazione di anilina, perciò nei diversi saggi ricercai prima di ogni cosa se questa base s'era prodotta.

1° Facendo bollire per un'ora la soluzione del composto canfoidrazinico nell'acido cloridrico ordinario o in quello fumante, ha luogo una parziale resinificazione. La soluzione cloridrica, trattata con idrato potassico, viene sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d' acqua ; nel distillato non fu possibile scoprire traccio di anilina, e nella parte fissa si riebbe il composto primitivo.

Così pure facendo gorgogliare una corrente di acido cloridrico gassoso e secco attraverso la soluzione del composto canfoidrazinico nell'etere secco, formasi un precipitato bianco cristallino che già in seno all' etere si resinifica; la resina rossa vischiosa viene raccolta, trattata con idrato potassico e sottoposta alla distillazione in corrente di vapor d' acqua , col quale pure questa volta non passano neanche traccie di anilina.

2° Gr. 1 di composto caufoidrazinico venne disciolto in 25 cc.

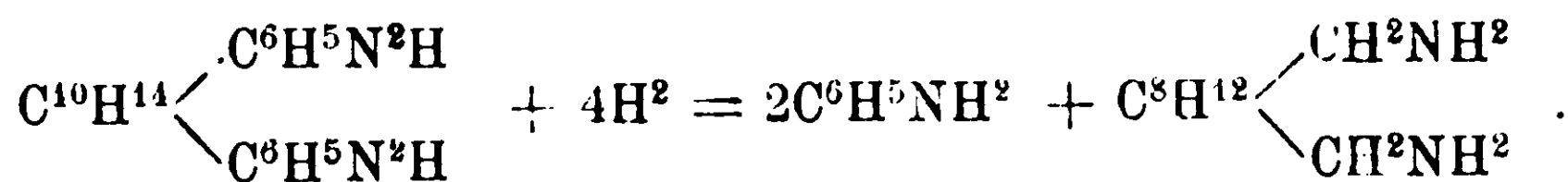
di cloruro d'acetile e si fece bollire il miscuglio a ricadere per un'ora. Distillato il cloruro d'acetile, si operò sul residuo bruno rossastro la distillazione in corrente di vapor d'acqua che non asportò nulla; la massa diventò verde e rimase in forma di gocciole che a freddo solidificarono. Questa resina polverizzata fu disciolta nell'alcole, donde l'acqua la riprecipitò finamente divisa e bastarono per raggrumarla in piccoli fiocchi poche goccie di una soluzione acquosa di cloruro di calcio; così fu filtrata, lavata alla pompa e, seccata sull'acido solforico nel vuoto; diede all'analisi di azoto il seguente risultato:

Gr. 0,1687 di sostanza diedero cc. 18 di azoto alla temperatura di 14° ed alla pressione barometrica di 756 mm.

Quindi in 100 parti:

	trovato
Az	12,43

Un composto della formola $C^{10}H^{14}(N^2C^6H^5COCH^3)^2$ richiede 13,02 % di azoto. Per assicurarmi che si trattava in realtà di un derivato acetilico, non completamente puro, operai sulla resina la reazione dell'anidride arseniosa e quella dell'acido solforico concentrato ed alcole; ottenni nel 1° caso formazione di cacodile, e nel 2° caso di etere acetico. Trattando inoltre la resina con idrato potassico e sottoponendo il tutto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo non trasporta nemmeno traccio di anilina e resta indietro il composto canfoidrazinico primitivo inalterato. Non avendo ottenuto da queste reazioni la formazione del nitrile, ho tentato l'idrogenazione diretta del composto canfoidrazinico per aver la base $C^8H^{12}(CN^2NH^2)^2$, secondo l'equazione:

$$C^{10}H^{14}\left\langle\begin{matrix}C^6H^5N^2H\\C^6H^5N^2H\end{matrix}\right. + 4H^2 = 2C^6H^5NH^2 + C^8H^{12}\left\langle\begin{matrix}CH^2NH^2\\CH^2NH^2\end{matrix}\right. .$$

L'idrogenazione è stata eseguita nelle condizioni seguenti:

1° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole e riscaldata all'ebollizione in apparecchio a ricadere, venne poco per volta addizionata di gr. 5 di sodio. Parte della sostanza si resinificò, parte riprecipitò inalterata dall'alcole per aggiunta di acqua; dall'insieme la corrente di vapor d'acqua non asportò nulla.

2° 1 gr. di sostanza, disciolta in alcole, venne addizionata lentamente di amalgama di sodio al 5 %, mantenendo il miscuglio freddo e lievemente acido per acido acetico. Separato il liquido dalle resine, fu trattato con alcali e sottoposto alla distillazione in corrente d'acqua, col quale anche questa volta non passarono nemmeno traccio di anilina e restò indietro porzione del composto primitivo inalterato. Si ottengono gli stessi risultati operando con amalgama di sodio al 2 %.

Si può concludere da queste esperienze come il comportamento chimico dell'idrazone $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$ sia molto diverso da quello dei composti $C^{10}H^{16}C^6H^5N^2H$ e $C^{10}H^{15}\begin{cases} C^6H^5N^2H \\ C^6H^5N^2H^2 \end{cases}$ ottenuti dal prof. Balbiano.

Volli finalmente tentare sul nuovo composto canfoidrazinico la reazione di Bayer e Zincke, secondo i dettagli di Gattermann e R. Hölzle (Ber. d. chem. Ges., Vol. XXV, pag. 1074, 1892), allo scopo di ottenere un idrocarburo clorosostituito. Disciolsi in un matraccio gr. 60 di solfato ramico puro, e, quando il miscuglio bolliva, vi feci cadere a goccie per mezzo di un imbuto a robinetto, gr. 3 di composto canfoidrazinico disciolti in acido cloridrico concentratissimo. Si svolsero circa 150 cc. di gas azoto (teoria = cc. 388 a 0°), misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 760 mm.; il miscuglio si resinificò profondamente e, sottoposto alla distillazione in corrente di vapor d'acqua, questo trasportò solo traccie di un olio giallo dell'odore de' terpeni.

La formazione dell'idrazone $C^{10}H^{14}(C^6H^5N^2H)^2$ in quantità teorica dimostra che nella β-bibromocanfora si conserva il gruppo carbonilo, mentre non sembra essere lo stesso per l' α-bibromocanfora, che per azione della fenilidrazina, si riduce a monobromocanfora.

Ossidazione della β-bibromocanfora.

Se la β-bibromocanfora si ossida con permanganato potassico in soluzione acida, in modo che per un peso molecolare di β-bibromocanfora reagiscano 3 atomi di ossigeno, essa viene bruciata completamente trasformandosi in acido carbonico.

Difatti da 1 gr. di β-bibromocanfora, sciolta in 40 cc. di acido

acetico e bollita con gr. 0,6 di permanganato potassico fino a completa decolorazione della soluzione, non si ebbe altro che β-bibromocanfora inalterata (gr. 0,62), fusibile a 115°,5 e nella soluzione acida era passata una piccola quantità di bromo, corrispondente a gr. 0,35 di β-bibromocanfora.

In soluzione alcalina l'ossidazione pare meno profonda, ma non ho potuto isolare nessun composto definito.

Ho provato dapprima che l'idrato potassico acquoso in soluzioni di diversa concentrazione (1 p. per 1 p. d'acqua e 1 p. per 5 p. d'acqua) trasforma la β-bibromocanfora in acido canfolenico. Perciò nell'ossidazione ho evitato l'impiego di una grande quantità d'idrato alcalino e l'ho compita in queste precise condizioni:

Gr. 10 di β-bibromocanfora furono sospesi in 50 cc. di acqua e si aggiunsero a poco a poco gr. 10 di permanganato potassico (calc. = gr. 9,8) sciolti in 450 cc. di acqua; si riscaldò il miscuglio ad 80-90° agitando continuamente. Ad intervalli vennero aggiunti, uno alla volta, cc. 7 di una soluzione acquosa d'idrato sodico, privo di cloruri, al 5,8 %. Dopo 12 ore il liquido era completamente decolorato; venne ridotto a 575 cc. e 10 cc. di questa soluzione richiesero cc. 4,50 di Ag $\frac{N}{10}$, quindi:

	trovato	calcolato per gr. 10 di $C^{10}H^{14}Br^{2}O$
Br	2,07	5,16

cioè circa la metà della β-bibromocanfora adoperata erasi ossidata.

Il biossido di manganese, raccolto a freddo su filtro, venne trattato con alcole che asportò gr. 6,5 di β-bibromocanfora inalterata, fondente a 115°. Il liquido alcalino rimasto limpido dopo trattamento con acido solforico, fu agitato ripetutamente con etere, che estrasse gr. 3,1 di sostanza liquida densa, cui erano miste traccio di altra sostanza cristallina. Per vedere di ossidare tutta β-bibromocanfora, in due altre preparazioni si adoperò una quantità doppia di permanganato. 10 cc. del liquido alcalino, ridotto a 1211 cc. richiesero cc. 7,1 di Ag N/10, quindi:

	trovato	calcolato per 20 gr. di $C^{10}H^{14}Br^{2}O$
Br	6,87	10,32

La reazione era proceduta quindi nello stesso senso della precedente. Da queste due preparazioni si ottennero gr. 7,4 di sostanza acida, dello stesso aspetto di quella ottenuta nella 1ª preparazione e alla quale venne quindi riunita.

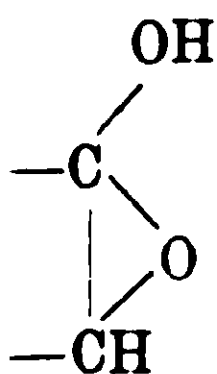
Gli acidi estratti costituiscono uno sciroppo, colorato leggermente in rosso, solubile nell'acqua. La soluzione acquosa, addizionata di ammoniaca in leggero eccesso e bollita per 3 a 4 ore con soluzione di cloruro di bario, non lascia depositare che una traccia di sostanza resinosa, ma nessun sale cristallino insolubile (assenza di acido canforonico).

Ripristinati gli acidi ed estratti con etere, si salificarono con $Ba(OH)^2$ e la soluzione acquosa si trattò con alcole, che precipitò un sale contenente 41,62 $^0/_0$ di bario e che con nitrato di piombo dava un sale contenente il 57,22 $^0/_0$ di piombo.

Dalla parte solubile nell'alcole acquoso si ebbe un sale baritico, che conteneva il 34,60 $^0/_0$ di bario.

Azione della fenilidrazina sull'acido canfolenico.

L'acido canfolenico viene considerato da H. Goldschmidt (Ber. vol. XVII, pag. 2717) come un vero acido organico, contenente la catena carbossilica, mentre I. Kachler e F. V. Spitzer (Ber. vol. XVII, pag. 2400) lo ritengono un composto, a tipo fenolico, contenente cioè l'aggruppamento

```
     OH
    /
—C
  | \
  |  O
  | /
—CH
```

o, molto probabilmente, in seguito alle esperienze descritte nella prima parte di questa Nota, contenente l'aggruppamento $\begin{matrix}—CHOH \\ | \\ —CO\end{matrix}$,
perchè nella β-bibromocanfora, dalla quale l'acido canfolenico deriva, c'è il gruppo carbonilo.

Nel 1° caso la fenilidrazina avrebbe dato in prima fase di reazione il sale corrispondente, mentre, ammessa la formola chetonica,

si sarebbe dovuto ottenere subito un idrazone con eliminazione di acqua.

Feci perciò reagire la fenilidrazina sull' acido canfolenico, ottenuto dalla canforossima e rettificato.

1 gr. di acido canfolenico si discioglie in 2 cc. di benzina del petrolio (punto d' ebollizione 30-100°) e vi si aggiungono gr. 0,6 (calc. 0,7) di fenilidrazina disciolti in 2 cc. della stessa benzina e il miscuglio si tiene nel vuoto sopra trucioli di paraffina. Si ottengono così de' cristalli aciculari, disposti a ventaglio o a raggiera, insolubili nell' acqua, e che, purificati tra carta, fondono a 48,5-49°,5.

All'analisi di Az, C e H ebbi i seguenti risultati:

Gr. 0,2452 di sostanza diedero cc. 20,99 di azoto alla temperatura di 7°,25 ed alla pressione barometrica di 755 mm.

Gr. 0,2020 di sostanza diedero gr. 0,5158 di CO^2 e gr. 0,17 di H^2O.

Quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{16}O^2 . C^6H^5N^2H^3$
N	10,40	10,14
C	69,60	69,56
H	9,3	8,69

Il canfolenato di fenilidrazina, riscaldato sopra il suo punto di fusione (50-100°) perde di peso e si trasforma in una resina vischiosa.

Se la reazione fra l'acido canfolenico e la fenilidrazina ha luogo a caldo, accade violenta e si ha sviluppo di ammoniaca.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli;

nota di A. GHIRA.

(*Giunta l'8 marzo 1893*).

In questa Nota viene esaminato il comportamento crioscopico in soluzione acquosa e benzolica di alcuni acetati di basi deboli.

Mi era proposto di studiare le soluzioni di questi acetati in diversi solventi non solo riguardo alle leggi del Raoult, ma anche in relazione ad altre proprietà fisiche e principalmente alla conducibilità elettrica; mio scopo era di indagare se realmente per alcune basi deboli non ossigenate la basicità, la facilità maggiore di unirsi cogli acidi si manifesta solo o si manifesta in grado più eminente in presenza d'acqua, come è stato supposto dal Nasini e dal Pezzolato in un loro recente lavoro (1). La comparsa di un lavoro del Konovaloff (2) in cui egli esamina la conducibilità elettrica di miscugli di basi deboli con acido acetico mi spinge a far noti i risultati ottenuti sin quì.

Acetati di basi deboli dal punto di vista crioscopico non ne sono stati studiati molti: il Raoult esaminò, oltre quelli di soda e di potassa, anche l'acetato di ammoniaca in soluzione acquosa che gli dette presso a poco gli stessi numeri (3): esaminò poi gli acetati di ammoniaca, anilina, chinina, stricnina, brucina, codeina, morfina, potassa in acido acetico, i quali gli dettero valori normali (4): ma ciò non implica niente sull'esistenza reale di questi acetati nell'acido acetico, giacchè i valori finali sono presso a poco lo stesso, sia che la base (eccettuata la potassa) si unisca, oppure che non si unisca coll'acido che fa da solvente; il von Klobukoff (5) esaminò poi l'acetato di morfina $C_{17}H_{19}NO_3 . C_2H_4O_2 + 3H_2O$ nell'acqua dove ebbe i seguenti abbassamenti molecolari; 42,29 per la concentrazione 0,5182; 38,70 per la concentrazione 1,3424; 36,31 per la concentrazione 2,3126; e nell'acido acetico dove ottenne come abbassamenti molecolari i numeri 138,05 (concentrazione 0,1531) e 134,46 (concentrazione 0,3735); questi ultimi numeri

(1) R. Nasini ed A. Pezzolato, " Spostamento della nicotina dai suoi sali e azione dell'alcool sopra di essi ". Rend. Acc. Lincei, Classe di scienze ecc. Vol. I, pag. 132, anno 1892 e Gazz. chim. XXIII, Vol. I, p. 43.

(2) D. Konovaloff, " Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni ". Giornale della Società chimica fisica russa, T. XXIV, pag. 440, anno 1892.

(3) Annales de Chimie et de Physique, 6e T. II, pag. 115, anno 1884.

(4) F. M. Raoult, " Loi générale de congélation des dissolvants ". Annales de Chimie et de Physique. 6e T. II, pag. 83, anno 1884.

(5) N. v. Klobukoff, " Ueber das kryoskopische Verhalten der Lösungen von Morphinverbindungen in Benzol, Eisessig und Wasser ". Zeitschrift für physikalische Chemie, T. III, pag. 476, anno 1889.

secondo il von Klobukoff dimostrerebbero che le tre molecole di acqua hanno abbandonato l'acetato, ma che esso non si è scisso; a me pare invece che dimostrino soltanto il primo fatto e inoltre che, presso a poco, la morfina ha un valore normale nell' acido acetico.

Per gli acetati di basi deboli si ammette che la dissociazione nell'acqua sia prevalentemente una dissociazione idrolitica, cosicchè in soluzione si avrebbe acido acetico, base libera e acetato, e inoltre i prodotti della piccola dissociazione elettrolitica che ha luogo.

Pel solito gli acetati li ho preparati unendo insieme in proporzioni equimolecolari acido acetico glaciale con la base convenientemente purificata: ho sempre adoperato basi liquide: questi miscugli li ho poi sciolti nell' acqua e nel benzolo. Qualche volta trattandosi di soluzioni acquose sono partito da una soluzione della base di concentrazione conosciuta, alla quale ho aggiunto la quantità necessaria di acido acetico titolato: gli acetati solidi furono cristallizzati più volte e spremuti: tra questi esaminai quelli di diisoamilammina e di diisobutilammina: esaminai anche l'acetanilide per confrontarla con l'acetato di anilina.

Per l'esperienze crioscopiche feci uso dell'apparecchio e del termometro del Beckmann.

Acetato d' anilina $C_6H_7N \, . \, C_2H_4O_2 = 153.$

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
18,1227	5,015	0,2767	42,33
17,5117	4,935	0,2813	43,04
14,1353	4,325	0,3059	46,80
8,6404	3,135	0,3628	55,51
7,2690	2,745	0,3776	57,77
3,0781	1,295	0,4207	64,37
1,7346	0,775	0,4467	68,34
1,0902	0,54	0,4953	75,78
0,5184	0,29	0,5594	85,59
0,3446	0,20	0,5803	88,79

Soluzioni acquose

1,0850	0,28	0,2580	39,47
0,6463	0,17	0,2630	40,24
0,3211	0,12	0,3737	47,18

Acetanilide $C_6H_6N \cdot C_2H_3O = 135$.

Soluzioni acquose

0,4044	0,06	0,1483	20,02
0,2652	0,05	0,1885	25,45

Acetato di piridina $C_5H_5N \cdot C_2H_4O_2 = 139$.

Soluzioni benzoliche

1,1096	0,53	0,4820	66,99
0,5869	0,27	0,4600	63,94
0,3380	0,15	0,4437	61,67

Soluzioni acquose

1,0348	0,29	0,2824	38,95
0,6699	0,17	0,2537	35,26
0,3377	0,08	0,2368	32,91

Acetato di dietilanilina $C_5H_5N(C_2H_5)_2 \cdot C_2H_4O_2 = 209$.

Soluzioni benzoliche

2,4192	0,94	0,3885	81,20
1,4289	0,57	0,3989	83,37
0,8488	0,35	0,4123	86,17

Acetato di nicotina $C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2 = 222$.

Soluzioni benzoliche

2,8745	0,71	0,2469	64,81
1,4489	0,38	0,2622	58,21
0,9025	0,26	0,2880	63,94

Soluzioni acquose

2,4943	0,43	0,1723	38,25
1,2540	0,24	0,1913	42,47
0,7201	0,14	0,1944	43,16

Acetato di chinolina $C_9H_7N . C_2H_4O_2 = 189$.

Soluzioni benzoliche

1,0894	0,35	0,3212	60,71
0,6646	0,22	0,3310	66,56
0,3900	0,14	0,3589	67,83

Soluzioni acquose

1,0672	0,28	0,1874	35,42
0,7313	0,14	0,1914	36,17
0,4392	0,09	0,2049	38,73

Acetato di diisoamilammina $NH(C_5H_{11})_2 . C_2H_4O_2 = 217$

Soluzioni benzoliche

1,3190	0,16	0,1213	26,32
0,5055	0,07	0,1384	30,03
0,3201	0,05	0,1562	33,89

Soluzioni acquose

1,0707	0,21	0,1961	42,55
0,4889	0,09	0,1840	39,93
0,3102	0,05	0,1611	34,96

Acetato di diisobutilammina $NH(C_4H_9)_2 . C_2H_4O_2 = 189$.

Soluzioni benzoliche

1,6926	0,36	0,2126	40,18
0,8104	0,19	0,2344	44,30
0,3720	0,09	0,2419	45,72

Soluzioni acquose

1,5301	0,31	0,2026	38,29
0,6992	0,14	0,1859	35,14
0,3004	0,05	0,1664	31,45

Acetato di propilammina $NH_2C_3H_7 . C_2H_4O_2 = 119$.

Soluzioni acquose

2,6041	0,81	0,3110	37,01
1,2611	0,41	0,3251	38,69
0,8044	0,27	0,3456	39,94

Acetato di allilammina $NH_2C_3H_5 . C_2H_4O_2 = 117$.

Soluzioni acquose

0,9609	0,33	0,3402	39,80
0,5233	0,19	0,3630	42,47

Nell'acqua tutti gli acetati che ho esaminati si comportano presso a poco nello stesso modo, per quanto in realtà l'energia delle diverse basi sia assai diversa; sembrerebbe che essi fossero tutti allo stesso grado di dissociazione; se si trattasse di dissociazione idrolitica la scissione dovrebbe considerarsi come completa, giacchè tanto l'acido acetico quanto le basi esaminate dànno valori normali. Nel benzolo invece si notano differenze assai più forti; la nicotina dà dei valori quasi normali, mentre l'acetato d'anilina in soluzione diluita si comporta esattamente come una mescolanza di anilina, che dà abbassamento normale, e di acido acetico, il quale, come è noto, dà un abbassamento circa metà del normale. Non credo si possa dare troppa importanza (per ciò che riguarda i valori numerici) alle anomalie che presentano le soluzioni benzoliche di acetato di diisoamilamina, giacchè gli abbassamenti termometrici ad esse relativi sono assai piccoli: nondimeno mi pare che realmente si debba dire che esso dà abbassamenti troppo piccoli, tanto più che anche l'acetato di diisobutilamina offre anch'esso valori assai piccoli.

Padova. Novembre 1892.

Sul potere rifrangente per un raggio di lunghezza d'onda infinita;

nota di R. NASINI.

(*Giunta l'8 marzo 1893*).

Un importante lavoro pubblicato recentemente dal prof. Landolt insieme col dott. Jahn [1] sopra un argomento del quale mi sono molto occupato, mi suggerisce alcune osservazioni che credo opportuno pubblicare.

È noto che negli studi di chimica ottica riguardanti il potere rifrangente delle sostanze organiche e inorganiche si è sempre desiderato da tutti gli esperimentatori di riferirsi ad un indice di rifrazione indipendente dalla lunghezza d' onda. Riferendosi, come si fa attualmente, a una determinata riga dello spettro si hanno dei valori molecolari e atomici che dipendono dalla dispersione, cosicchè spesso certe regolarità, che si manifestano per un determinato raggio, non si manifestano più o si manifestano in senso inverso per un altro. Si credette per un certo tempo che adottando la costante A della formula di Cauchy, od altra costante di uno sviluppo analogo, si avesse una quantità indipendente dalla lunghezza d'onda; ma dopo che i miei studi [3] e posteriormente quelli del Brühl [2] ebbero mostrato come nessuna confidenza si poteva avere, nella maggior parte dei casi, in quei valori trovati col calcolo, si ritornò a determinare i poteri rifrangenti specifici e molecolari rispetto ad una determinata riga dello spettro, o la riga A o la riga C o la riga D. Alcuni esperimentatori, noti per avere stabilito diverse regole empiriche, che si verificano con più o meno esattezza per alcune serie organiche, attribuirono poi il non veri-

(1) " Ueber die Molecular-Refraction einiger einfachen organischen Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge ". Sitzungsberichte der könig. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, T. XXXVIII, pag. 729, anno 1892.

(2) Nasini, " Sulle costanti di rifrazione ". Atti della R. Accademia dei Lincei. Anno 1884.

(3) Brühl, " Experimentelle Prüfung der älteren und der neueren Dispersionsformeln ". Liebig's Annalen, T. CCXXXVI, pag. 233, anno 1886.

ficarsi o il verificarsi male di esse regole all' influsso pernicioso della dispersione ed asserirono che, ove questo si fosse eliminato, l'accordo tra l' esperienza e il calcolo sarebbe stato perfetto e le regole sarebbero divenute leggi. A poco a poco le idee si sono profondamente modificate e si ammette generalmente ciò che io ho sempre sostenuto, cioè che certe particolarità di struttura non ben definite in alcuni casi, definite, ma non esprimibili colle nostre formule di struttura in altri, modificano profondamente il potere rifrangente, cosicchè la regola dell' addizione non basta più: per ogni serie si hanno per i valori atomici dei numeri medî che non sarebbe prudenza di applicare a composti di serie differenti (1). Quanto alla dispersione che un tempo si considerava quale una proprietà bizzarra e perturbatrice, adesso invece la si considera come più importante ancora del potere rifrangente negli studi di

(1) Sono lieto di riportare testualmente le parole dell'illustre maestro e del Jahn (Loco citato, pag. 21) " Nach unserer Ueberzeugung können überhaupt alle derartige Additionsgesetze nie scharfe, sonderne immer nur angenäherte sein, da die Verhältnisse in zwei scheinbar ganz analogen Verbindungen doch nie absolut dieselben sind. Es liefert denn auch die Geschichte der Wissenschaft mehr wie ein Beispiel dafür, dass zunächst für additiv gehaltene Eigenschaften bei fortschreitender Erweiterung des Beobachtungsmaterials sowie bei geeigneter Verfeinerung der Bestimmungsmethoden sich als constitutive erwiesen ".

E più oltre, dopo aver mostrato che adottando gli indici di rifrazione per una lunghezza d' onda infinita e le costanti che valgono per la serie grassa, si giungerebbe alla conclusione che nel benzolo non ci sono doppi legami " Wir fühlen uns, dem durch diese ganze Untersuchung wachgerufenen Misstrauen gegen die Zulässigkeit derartige Additionen, zu diesem Schlusse nicht berechtigt, wohl aber zu dem, dass bei Uebertragung zahlenmässig Beziehungen von einer Classe von Verbindungen auf eine andere, mit äusserster Vorsicht vorgegangen werden muss ".

Io diceva nel 1884, " Sulle relazioni esistenti tra il potere rifrangente e la costituzione chimica dei composti organici ": Memoria di R. Nasini e O. Bernheimer, Gazzetta chim. italiana, T. XV, pag. 104, " Si può con una certa approssimazione ammettere che per ogni serie valga il principio che ogni atomo porti con sè nella molecola il suo contributo fisso di rifrazione; di quì ne segue che, per ogni serie, si possono determinare delle costanti, le rifrazioni atomiche, le quali servono a stabilire con più o meno esattezza le rifrazioni specifiche dei composti..... Per le altre serie le rifrazioni atomiche relative alla serie grassa non soddisfano più e quindi sono necessarie altre costanti..... Vi è dunque per ogni serie una costanza relativa che è ben lungi però dal poter servire di base a stabilire delle vere leggi ".

chimica fisica: tanto è vero che il signor Brühl [1] ha pubblicato su di essa degli importantissimi lavori e determinate anche le costanti atomiche di dispersione [2].

Ora un termine indipendente dalla dispersione sembra realmente che esista secondo la teoria elettromagnetica della luce: per una lunghezza d'onda infinitamente grande l'indice di rifrazione assumerebbe un valore finito, il quale sarebbe dato, per i corpi dielettrici, dalla radice quadrata della costante diottrica o coefficiente specifico d'induzione: si avrebbe $n_{\lambda\infty} = \sqrt{K}$ [3]. La formula di Lorenz-Lorentz $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ dedotta dalla teoria elettromagnetica della luce e che oggi viene preferita da molti all'altra empirica $\frac{n-1}{d}$, suppone appunto l'esistenza del valore $n_{\lambda\infty}$ e si ammette che soltanto per esso possa completamente verificarsi. Quelle ragioni teoriche che hanno fatto accettare come unica rigorosa la formula $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ portano anche ad ammettere che le vere regolarità si manifesteranno non quando in essa introduciamo un valore di n che si riferisce ad un determinato raggio, ma quando invece vi introdurremo il termine indipendente dalla dispersione, che, per la teoria stessa, è dato dall'uguaglianza $n = \sqrt{K}$.

(1) Brühl, "Ueber die Beziehungen zwischen der Dispersion und der chemischen Zusammensetzung der Körper nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen". Journ. für physikalische Chemie, T. VII, pag. 140, anno 1891.

(2) Quando si ammetteva da molti che la dispersione avesse un'influenza perturbatrice e non soggetta a nessuna legge io dissi, "Sulla rifrazione molecolare delle sostanze organiche dotate di forte potere dispersivo", Nota di R. Nasini, Gazz. chim. italiana, T. XVII, pag. 56, anno 1887: "Invece sembra a me e sembra pure al Gladstone, che la dispersione sia una costante, dirò così, assai più sensibile che la rifrazione specifica e come tale si risente più, e varia quindi più, per certe piccole differenze di composizione e di struttura chimica di cui non risente l'influenza la rifrazione specifica; che la dispersione debba mettersi da parte per ciò solo, io non credo: mi sembra che sarobbe lo stesso di chiamare poco giusta nna bilancia perchè trabooca anche per la differenza di un milligrammo, e giusta un'altra perchè il suo equilibrio non è disturbato anche quando se l'uno dei piattelli si aggiungono uno o due grammi".

(3) Maxwell, "A Treatise on Electricity ad Magnetism". Oxford. 1873, vol. II, pag. 388.

Le esperienze fatte sin quì per verificare la relazione del Maxwell non aveven condotto a dir vero a resultati molto netti. In alcuni casi si era avuto una concordanza soddisfacente tra il valore di $n\lambda_\infty$ dedotto dalla formula del Cauchy e $\sqrt{K}$, così per esempio pei gas; ma per molte altre sostanze, e, notisi bene, anche per composti ben definiti e puri, si è avuto un disaccordo addirittura enorme: basterà citare l'acqua per la quale si ha $n\lambda_\infty = A$ (formula di Cauchy) $= 1,32392$; $\sqrt{K}$ (esperienza di Cohn e Arons) $= 8,72$.

Le interessantissime esperienze dell' Hertz hanno ora permesso una verifica sperimentale, dirò così, diretta della relazione del Maxwell, giacchè si è determinato l' indice di rifrazione per le lunghe onde dell' Hertz e si e trovato che la costante dielettrica coincideva con quell' indice di rifrazione. E le idee dei fisici sono adesso cambiate: si è detto la relazione del Maxwell sussiste, ma il disaccordo tra i valori $n\lambda_\infty$ e $\sqrt{K}$ dipende dal fatto che la formula del Cauchy non è applicabile e quindi l'estrapolazione all'infinito è del tutto arbitraria. Un lavoro di H. Rubens (1) sulla dispersione di diverse sostanze nell'ultra rosso mostra che la formula del Cauchy dà effettivamente discreti resultati per le sostanze per cui si era trovato $A = \sqrt{K}$, ma per le altre, per le quali si ha disaccordo, anche nella parte più visibile dello spettro e maggiormente poi nell'ultra rosso, la formula non corrisponde bene. Noto però come il Rubens avendo esperimentato sino a una lunghezza d'onda $\lambda = 5,301$ trova che l'indice di rifrazione va sempre diminuendo coll'aumentare della lunghezza d'onda, anzi più rapidamente di quello che si può calcolare in base allo sviluppo con due termini della serie del Cauchy.

Sembrerebbe quindi che non vi fosse dubbio sulla verifica sperimentale della legge del Maxwell, e che perciò realmente per un raggio di lunghezza d'onda infinita l'indice di rifrazione dell'acqua e di altre sostanze non solo non coincide coi valori otticamente dedotti per $\lambda\infty$, ma che inoltre, e ciò è importantissimo, queste sostanze hanno una dispersione straordinariamente anomala: infatti mentre per esempio l'indice di rifrazione dell'acqua va successiva-

(1) H. Rubens, " Ueber Dispersion ultrarother Strahlen „. Wiedemann's Annalen; Bd. XLX, pag. 238, anno 1892.

mente diminuendo col crescere della lunghezza d'onda nella parte visibile dello spettro e nell' ultra rosso, non raggiungendo mai il valore di 1,3, ed analogamente si comporta l'alcool; tenendo conto dei valori di $\sqrt{K}$ si dovrebbe ammettere per l'acqua un indice di 8,7 circa e per l'alcool di circa 5 per un raggio di lunghezza d'onda infinita. Nella letteratura trovo che soltanto il signor Stscheglaeff [1] ebbe dei valori per l' acqua, l' alcool etilico e l' alcool amilico pei quali si avrebbe una discreta concidenza tra $\sqrt{K}$ e $n_{\lambda\infty}$ determinato con metodi ottici: infatti egli ottenne:

	$\sqrt{K}$	$n_{\lambda\infty}$
Acqua	1,323	1,323
Alcool etilico	1,273	1,353
Alcool amilico	1,487	1,397

Ma sembra che a questo lavoro debba attribuirsi poca importanza, almeno secondo ciò che ne dicono F. Heerwagen [2], Sokoloff [3] e Smirnoff [4].

Il prof. Landolt e il dott. Jahn hanno studiato la questione dal punto di vista stechiometrico: essi esaminarono diverse sostanze organiche delle più semplici, determinandone la costante dielettrica col metodo di Silow modificato da Cohn e Arons. I composti che

(1) Stscheglaeff, " Misura delle costanti dielettriche dei liquidi conduttori ". Giornale della Società chimico-fisica russa, T. XXIII, Parte fisica (1), anno 1891.

(2) F. Heerwagen, " Ueber eine Nullmethodo zur Messung der Dielectricitäts Constanten leitender Flüssigkeiten ". Wied. Ann. Bd. XLVIII, pag. 37, anno 1893. " Dass Hr. Stscheglaeff nach einer mit der Winckelmann'schen identischen Methode für Alkohol und Wasser Zahlen erhält, die genau gleich dem Quadrate der Brechungsquotienten sind, kann dagegen wohl kaum in Betracht kommen ".

(3) Sokoloff, " Critica del metodo Winkelmann-Stscheglaeff per determinare le costanti dielettriche. Giornale della Società chimico-fisica russa. Parte fisica (1). (T. XXIV, pag. 179, anno 1892). Egli dice: " Malgrado la conoordanza apparente non vi può essere nessun dubbio attualmente che i numeri dello Stscheglaeff sono del tutto erronei ". Egli dimostra che la formula adottata dallo Stscheglaeff non è applicabile al metodo sperimentale seguito.

(4) Smirnoff, (ibid., pag. 191) mostra esperimentalmente che in realtà si hanno valori diversissimi a seconda delle circostanze, adottando la formula dello Stscheglaeff ed il suo metodo.

studiarono furono i seguenti idrocarburi: pentano, esano, ottano, decano, amilene, ottilene, decilene, benzolo, toluolo, etilbenzolo, orto-meta-paraxilolo, propil e isopropilbenzolo, mesitilene, pseudocumolo, isobutilbenzolo, cimolo; i cloruri di etilene e di etilidene, alcuni acetati e formiati e finalmente gli alcool metilico, etilico, propilico, isobutilico, amilico. Il potere rifrangente lo calcolarono mediante la formula $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ o $\frac{K-1}{(K+2)d}$ la quale sembra, secondo le esperienze del Lebedeff [1] e del Cohn [2] dare resultati assai più concordanti per differenti temperature. Fecero i confronti tra $\sqrt{K}$ e A dedotta dalla formula del Cauchy con due termini: trovarono per le tre paraffine $\sqrt{K} = A$; per gli altri idrocarburi $\sqrt{K} > A$, ma le differenze non sono eccessive; p. es. per l'ortoxilolo, che è quello che presenta minore accordo, $\sqrt{K} = 1,6101$, $A = 1,4838$.

Anomalie nello stesso senso, ma in grado più eminente trovarono per alcuni eteri e finalmente valori del tutto anomali per gli alcool:

	$\sqrt{K}$	A
Alcool metilico	5,496	1,3216
" etilico	5,248	1,3527
" propilico	4,629	1,3762
" isobutilico	4,287	1,3865
" isoamilico	4,041	1,3978

Questa serie mostra, dicono gli autori, a quali risultati illusori può condurre la formula del Cauchy per l'indice di rifrazione indipendente dalla dispersione. Non solo i valori di $\sqrt{K}$ sono circa il quadruplo dei valori A, ma mentre i primi diminuiscono collo aumentare del peso molecolare, i secondi invece crescono.

Il Landolt e il Jahn cercarono quali relazioni stechiometriche si verificavano per i valori di $\sqrt{K}$ e trovarono risultati veramente interessanti e inattesi: le differenze costitutive si fanno sempre più forti e fortissime poi nella serie aromatica; gli isomeri di po-

(1) Wiedemann's Annalen, Bd. XLIV, pag. 288, anno 1891.
(2) Ibidem, Bd. XLV, pag. 370, anno 1892.

sizione contrariamente alle regole del Brühl hanno poteri rifrangenti diversi: per il benzolo, facendo il calcolo nel solito modo, si giungerebbe alla conclusione che non vi sono doppi legami. Per gli alcool si ha il fatto notevole che alla differenza di CH_2 corrisponde nel potere rifrangente una differenza circa tre volte più grande di quella che si ha per gli idrocarburi: gli autori spiegano ciò ammettendo che la molecola degli alcool sia tre volte più condensata di quella degli idrocarburi.

Questa Memoria interessa sotto diversi punti di vista. Prima perchè si dimostra che se non si verificavano certe regole la colpa non era della dispersione: il termine indipendente dalla dispersione, questo valore tanto desiderato, si è trovato e le leggi non si verificano affatto: nè vale il dire che si tratta di sostanze aventi dispersione anomala: l' anomalia della dispersione renderebbe, mi sembra, illusorie le regole trovate per la parte visibile dello spettro, ma l'indice per una lunghezza d' onda infinita è indipendente dalla dispersione, è una quantità fissa adesso ben definita. In secondo luogo è importante il notare come il Landolt, colla sua autorevole parola, dia il loro giusto valore alle costanti empiriche dedotte in base allo studio di una o più serie organiche, ed io certo sono assai contento che le idee che ho sempre sostenute a questo riguardo e riguardo all' influenza perturbatrice della dispersione ricevano ora una sì competente approvazione. Finalmente poi l'anomalia della dispersione, già riscontrata per l' acqua e altre poche sostanze, si mostra in questa Memoria esser carattere comune a serie intere di composti. Però non posso a meno di far notare che mi sembra assai strano che manifestandosi tali anomalie in grado così eminente per l'acqua non si abbia, nemmeno nell'ultra rosso, nessuno accenno non dico ad un aumento nell'indice di rifrazione, ma nemmeno ad un rallentamento, se così posso esprimermi, nella diminuzione dell'indice stesso; e, per quanto non vi sia dubbio che dall'ultra rosso alle onde dell' Hertz la distanza sia enorme, pure ripeto mi sembra assai strano che le anomalie non comincino almeno a spuntare fuori in questa parte dello spettro.

Padova. Gennajo 1893.

Sopra alcuni acidi della serie pirrazolica;

nota II di L. BALBIANO e O. SEVERINI.

Abbiamo proseguito le ricerche pubblicate nel luglio (1) completando il piano di studio propostoci e siamo arrivati a stabilire la posizione delle catene carbossiliche negli acidi 1-fenil-dicarbopirrazolici.

L'acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico fusibile a 191,5-192°,5, che si ottiene coll'ossidazione dell'1-fenil-dimetilpirrazolo avente i gruppi metili vicini, quando viene riscaldato a 230° sviluppa lentamente anidride carbonica e dà l'1-fenil-metilpirrazolo.

Gr. 7,5 di acido si riscaldarono a bagno d'olio per 20 ore circa alla temperatura di 230-250°; s'è svolto lentamente anidride carbonica e quando il residuo col raffreddamento rimase liquido, si sospese il riscaldamento.

La sostanza greggia si sottopose alla distillazione in corrente di vapore, dopo averla sospesa in acqua leggermente alcalina per trattanere traccie di acido non trasformato. Il distillato in corrente di vapore si estrasse con etere ed eliminato lo sciogliente rimase un olio incoloro, all'incirca 5 grammi, che alla distillazione passò quasi fino all' ultima goccia alla temperatura di 254-255° (termometro nel vapore). Col raffreddamento si rapprese in una massa cristallina formata da aghi lunghi e bianchi che fondono alla temperatura di 37°.

L'analisi diede il seguente risultato :

Gr. 0,2765 di sostanza diedero cc. 42,2 di azoto misurati a 20°,4 ed alla pressione di 762 mm.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^3H^2(CH^3)N^2C^6H^5$
N	17,53	17,72

Il punto di ebollizione e di fusione coincidono perfettamente colle costanti dell'1-fenil-3-metilpirrazolo determinate da L. Claisen ed A. Roosen (2).

(1) Rend. Acc. Lincei e Gazz. chim. vol. XXIII, p. I, p. 281.
(2) Berl. Berichte 24, p. 1888.

Per comprovarlo ne abbiamo preparato il jodometilato e l'acido che ne deriva per ossidazione col permanganato potassico.

Jodometilato.

Gr. 1 di fenilmetilpirrazolo si riscaldarono in tubo chiuso a 100° per 5 ore con 1 grammo di joduro di metile.

Il prodotto della reazione, massa cristallina, venne sciolto in alcole e precipitato con etere. Si ripetè il trattamento e si ottenne la sostanza in cristalli duri, bianchi che fondevano perfettamente a 144°.

Lo stesso punto di fusione ottennero L. Claisen e Roosen.

Acido 1-fenil-3-carbopirrazolico.

Grammi 3 di metilfenilpirrazolo vennero sospesi in 500 cc. di acqua contenenti sciolti gr. 2 di idrato potassico, ed alla miscela riscaldata a bagno maria si aggiunsero poco a poco, agitando, grammi 6 di permanganato potassico disciolto in 100 cc. di acqua. Dopo circa 7 ore la miscela essendo scolorita, si distillò in corrente di vapor d'acqua, col quale passarono all'incirca i due terzi dal pirrazolo inalterato.

Il miscuglio fisso si filtrò dagli ossidi di manganese, si svaporò a piccolo volume, si acidificò con acido cloridrico in leggero eccesso e si estrasse l'acido pirrazolico con etere. Distillato l'etere è rimasto un residuo cristallino che si ricristallizzò dall'acqua bollente. I cristalli asciugati fra carta e disseccati sull'acido solforico diedero all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,1116 di sostanza dettero cc. 14,5 di azoto a 20°,5 ed a 762 mm. di pressione.

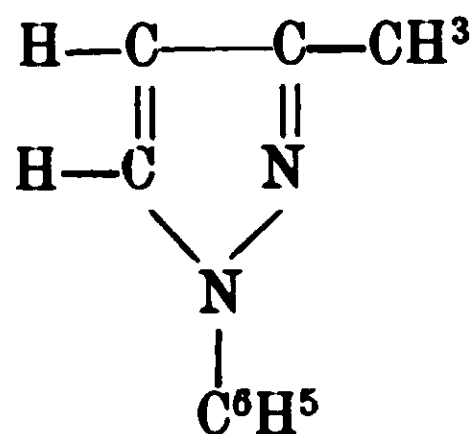
Ossia in 100 parti:

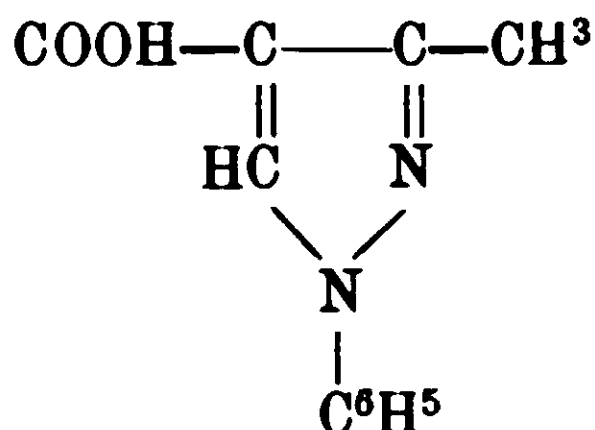
	trovato	calcolato per $C^3H^2(CO^2H)N^2C^6H^5$
N	14,86	14,89

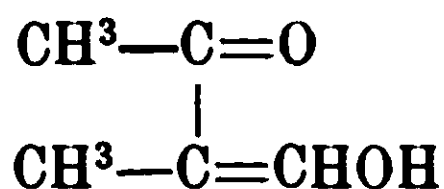
L'acido cristallizza in begli aghi setacei, che fondono a 143°, e presentano tutti i caratteri dell'acido 1-fenil-3-carbopirrazolico,

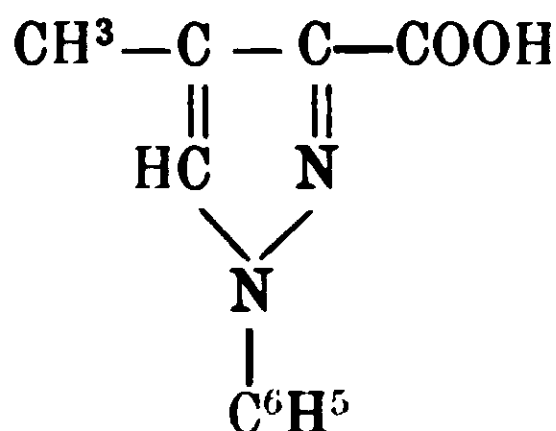
ottenuto dall'Andreocci (¹) dall'antipiridina e da Claisen e Roosen dall'1-fenil-3-metilpirrazolo.

Le proprietà quindi del jodometilato, del carboacido che nasce all'ossidazione e del pirrazolo stesso dimostrano che si è ottenuto l'1-fenil-3-metilpirrazolo

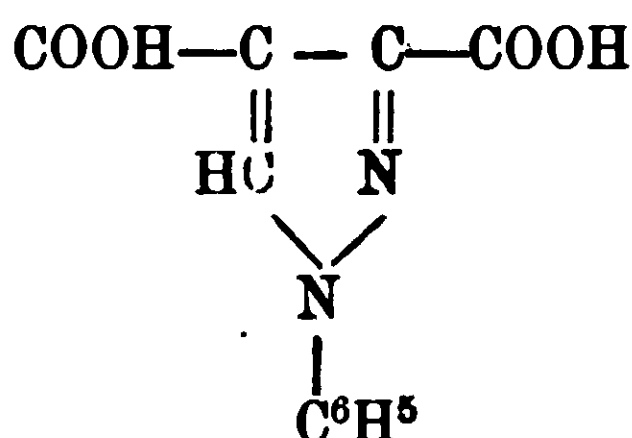
$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{H{-}C} & \text{——} & \mathrm{C{-}CH^3} \\ \| & & \| \\ \mathrm{H{-}C} & & \mathrm{N} \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & \mathrm{N} & \\ & | & \\ & \mathrm{C^6H^5} & \end{array}$$

perciò l' acido 1-fenil-metil-carbopirrazolico, dal quale si origina per eliminazione di anidride carbonica, deve avere la costituzione

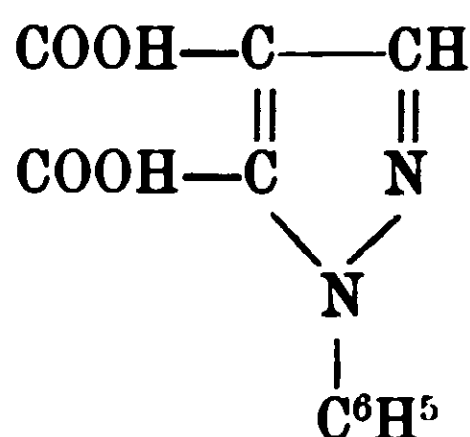
$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{COOH{-}C} & \text{——} & \mathrm{C{-}CH^3} \\ \| & & \| \\ \mathrm{HC} & & \mathrm{N} \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & \mathrm{N} & \\ & | & \\ & \mathrm{C^6H^5} & \end{array}$$

poichè l'1-fenil-dimetilpirrazolo che ha servito a prepararlo contiene i due gruppi metili vicini, essendo partiti del composto

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH^3{-}C{=}O} \\ \qquad\;\; | \\ \mathrm{CH^3{-}C{=}CHOH} \end{array}$$

L'isomeria dell'acido 1-fenil-metil carbopirrazolico, che si forma in piccola quantità nell'ossidazione del dimetilpirrazolo, e che ossidandosi ulteriormente si trasforma nello stesso dicarboacido nel quale si converte l'acido 1-fenil-3-metil-4-carbopirrazolico, può essere spiegata collo schema

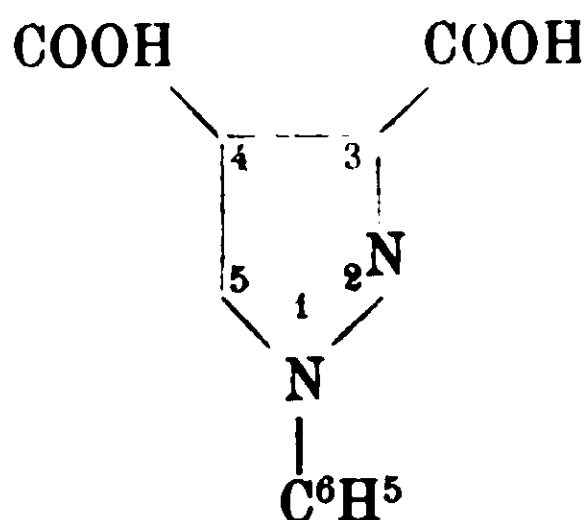
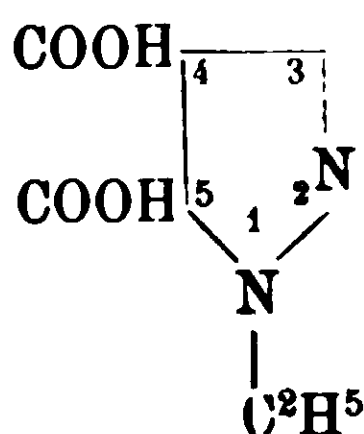
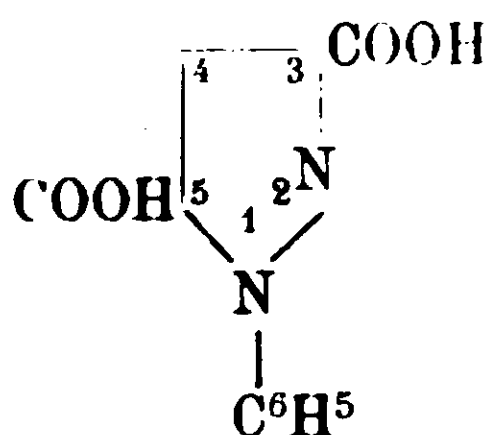
$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{CH^3{-}C} & \text{—} & \mathrm{C{-}COOH} \\ \| & & \| \\ \mathrm{HC} & & \mathrm{N} \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & \mathrm{N} & \\ & | & \\ & \mathrm{C^6H^5} & \end{array}$$

(¹) Rendiconti Lincei, 1891.

Tutti e due questi monocarboacidi metilati conducono al dicarboacido 1-fenil-3-4-dicarbopirrazolico

```
COOH—C — C—COOH
     ||   ||
     HC   N
      \  /
       N
       |
      C6H5
```

Per l'acido dicarbopirrazolico derivante dall'ossidazione dell'1-fenil-metil-etilpirrazolo rimane per esclusione la formola

```
COOH—C——CH
     ||  ||
COOH—C   N
      \ /
       N
       |
      C6H5
```

unica formola che soddisfi alla condizione di derivare da un pirrazolo nel quale i due gruppi alchilici sostituenti siano vicini.

Per comodo del lettore riassumiamo nel seguente specchietto le proprietà fisiche dei tre acidi 1-fenil-dicarbopirrazolici.

Ac. 1fenil-3-4-dicarbopirrazolico.	Laminette bianche, madreperlacee, pochissimo solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente e nell'alcool. Fonde decomponendosi a 200^0,5. *Etere metilico.* — Aghi lunghi, bianchi, setacei. Fonde a 74,5-75^0,5.
Ac. 1fenil-4-5-dicarbopirrazolico.	Laminette bianche, madreperlacee, poco solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua bollente e nell' alcool. Fonde decomponendosi a 231^0,5. *Etere metilico.* — Belle tavole appiattite, dure, di splendore vitreo. Fonde a 84,5-85^0,5.

Ac. 1fenil-3-5-dicarbopirrazolico.

Laminette bianche raggruppate a sfera, poco solubili nell'acqua calda, solubili nell'alcole. Fonde decomponendosi a 265-266° (1).

Etere metilico. — Lunghi aghi di splendore setaceo. Fonde a 127-128°.

Amide. — Piccole tavole monocline. Fonde a 190°.

Nella prima Nota abbiamo riferito, che nel tentativo fatto di reazione del bromo libero sull' acido 1-fenil-4-5-dicarbopirrazolico, non successe reazione e l' acido rimase inalterato. Abbiamo ora tentato di far agire sullo stesso acido il bromo in presenza d' idrato potassico. La reazione venne eseguita nelle seguenti condizioni.

Grammi 1,5 di acido, sciolto in 400 cc. di acqua resa alcalina con gr. 2,5 di idrato potassico, vennero addizionati a poco a poco ed a freddo di gr. 5 di bromo, cioè di un eccesso, ed abbiamo adoperato un grande eccesso perchè colla quantità necessaria per la sostituzione di un solo atomo di idrogeno non avviene reazione.

La miscela, dopo averla abbandonata alla temperatura dell'ambiente per 24 ore, venne acidificata con acido solforico diluito ed estratta con etere. Colla distillazione dell'etere rimase un olio che tosto solidificò. Per depurare l'acido greggio lo si discioglie nella soda diluita, indi si acidifica nuovamente la soluzione filtrata, si estrae con etere ed il residuo dello svaporamento dell' etere si tratta con poco alcole bollente. L'alcool scioglie la maggior parte della sostanza e lascia indisciolta una piccola quantità di un olio, che col raffreddamento si rappiglia in una massa solida.

La soluzione alcoolica deposita col raffreddamento una sostanza,

(1) Per errore di osservazione o di registrazione nella Memoria pubblicata nel Berichte der D. Chem. Gesell. t. **23**, pag. 1450, e riportata nella Gazzetta chimica itaiiana, vol. XX, pag. 469, il punto di fusione di quest'acido è scritto 255-266°. Il Dott. Severini ha ripetuto ora la determinazione con un piccolo campione dell'acido preparato allora ed ha trovato il punto di fusione 265-266° conforme a quello determinato da Claisen e Roosen.

L. Balbiano.

cristallizzata in piccoli aghi giallognoli, che all' analisi diede il seguente risultato:

Gr. 0,161 di sostanza richiesero cc. 8,2 di soluzione N/10 di $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{11}H^6Br^2O^2N^2$
Br	40,74	41,02

S' è formato quindi un composto bibromurato, il quale fonde decomponendosi alla temperatura di 197-199°.

L'olio suddetto si scioglie in una grande quantità di alcole bollente ed aggiungendo in seguito acqua calda fino a che il liquido incomincia ad intorbidarsi. Si ha col raffreddamento un deposito di cristalli aghiformi che fondono a 210-211° e che sono un miscuglio di mono- e bibromoderivato, perchè contengono il 36,37 % di bromo, mentre un monobromoacido contiene il 25,72, un.bibrom- il 41,02 % di bromo.

L' acido bibromurato riscaldato per 7 ore a 240-255° sviluppa anidride carbonica e lascia quale residuo un bibromofenilpirrazolo, che si depura mediante distillazione in corrente di vapore e cristallizzazione del composto distillato dall'alcool acquoso.

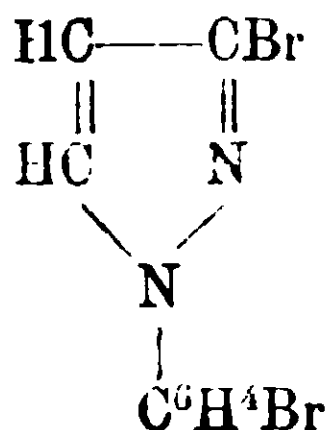
All'analisi diede il seguente risultato:

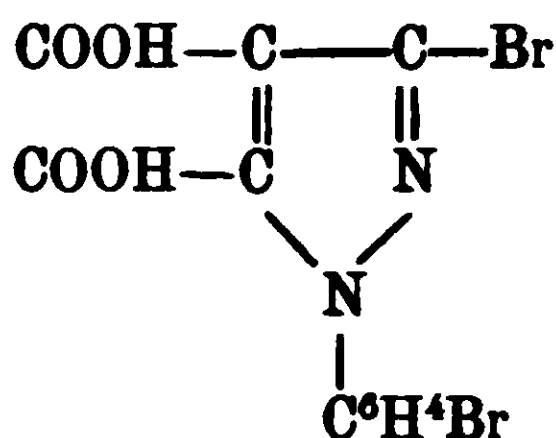
Gr. 0,1474 di sostanza richiesero cc. 9,8 di soluz. N/10 di $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^6Br^2N^2$
Br	53,12	52,98

Questo bibromofenilpirrazolo cristallizza in aghetti bianchi setacei insolubili nell'acqua, poco solubili nell'alcool freddo, solubili nell'alcool caldo e nell'etere. Fonde a 74°.

Il composto se contiene, come è molto probabile, l' atomo di bromo nel nucleo pirrazolico, lo contiene al posto dell' atomo di idrogeno 3, cioè dev'essere rappresentato dallo schema:

derivando dall'acido bicarbossilico bibromurato

```
COOH—C——C—Br
     ‖   ‖
COOH—C   N
      \ /
       N
       |
       C⁶H⁴Br
```

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Derivati aldeidureidici degli eteri acetil- ed ossal-acetico;

di PIETRO BIGINELLI.

(*Giunta il 16 marzo 1893*).

R. Behrend ([1]) dimostrò che molecole eguali di etere acetilacetico e di urea possono unirsi con eliminazione di una molecola di acqua per dar luogo alla formazione del β-uramidocrotonatoetilico.

Ugo Schiff ([2]) sino dal 1865 aveva studiata la reazione fra urea e aldeidi, dimostrando che essa avviene sempre con eliminazione d'acqua e che nella maggior parte dei casi, i residui aldeidici bivalenti sostituiscono l' idrogeno in due NH^2 appartenenti a molecole diverse d'urea, formando in questo modo delle concatenazioni di più molecole di urea, per mezzo di residui aldeidici. Per le sole aldeidi acetica, cloroacetica, formica e per l'acroleina si conoscono composti in cui l'unione coll'urea avviene molecola a molecola.

Non era senz'interesso studiare l'andamento della reaziono quando etere acetacetico e aldeidi agiscono contemporaneamente sull'urea, e di vedere se tale reazione dell' urea offra qualche analogia con quella delle amine primarie già da me in parte studiata in questo rispetto ([3]).

([1]) Rob. Behrend. Ann. **229**, 5; **258**, p. 360.
([2]) U. Schiff. Ann. **151**, p. 186; Ber. **15**, 1393.
([3]) Acc. dei Lincei, vol. V, 1° Sem., fasc. 7.

In due note consecutive (1) trattai di questa reazione descrivendo alcune di queste uramidi ed accennando a reazioni analoghe anche per altre aldeidi aromatiche.

Diedi pure in quell'occasione alcune formole che per allora non dovevano avere altro merito, se non quello di accennare in qual modo si possa ammettere la ripartizione dei singoli componenti fra le due amidi dell'urea.

Nella presente memoria esporrò con maggiori particolari e corredati dei dati analitici quei miei studii intorno alle aldeidi aromatiche; dimostrerò che la medesima reazione torna anche per il furfurolo e per le aldeidi alifatiche, e, dopo averle data in questo modo il valore di una maggiore generalità, la confronterò col portamento che nelle stesse condizioni manifestano gli acetoni e l'etere ossalacetico.

Per maggiore chiarezza distribuisco i risultati sperimentali nei seguenti capitoli :

I. Derivati dell' etere acetilacelico.
A) *Aldeidureidi aromatiche.*
B) *Furfureidi e loro derivati.*
C) *Aldeidureidi alifatiche.*
II. Derivati dell' etere ossalacetico.
III. Derivati di acetoni.

I. Derivati dell' etere acetacetico.

A) *Aldeidureidi aromatiche.*

1) *Etere benzuramidocrotonico.*

Mettendosi a ricadere per circa due ore una soluzione di gr. 13 di etere acetilacetico, gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 6 di urea in 15-20 gr. di alcool assoluto, il liquido poco colorato, col raffreddamento si rappiglia in massa cristallina. Quest' ultima separata alla tromba, lavata con poco alcool freddo, e cristallizzata dall'alcool bollente si presenta in lamine bianchissime e lucenti fusibili

(1) Gazz. chim. italiana t. XXI, vol. II, 1891.

a 207-208°; talvolta invece in aghi fini raggruppati a fasci e fusibili a 206-206°,5. Questi aghi tenuti sotto il liquido alcoolico passano poco a poco nella forma laminare che sembra essere quella più stabile.

Questi cristalli diedero i seguenti risultati analitici :

Gr. 0,2517 diedero CO^2 gr. 0,5960 H^2O gr. 0,1399.

Gr. 0,1989 „ N secco cc. 17,9 a 10°,5 e 756 mm.

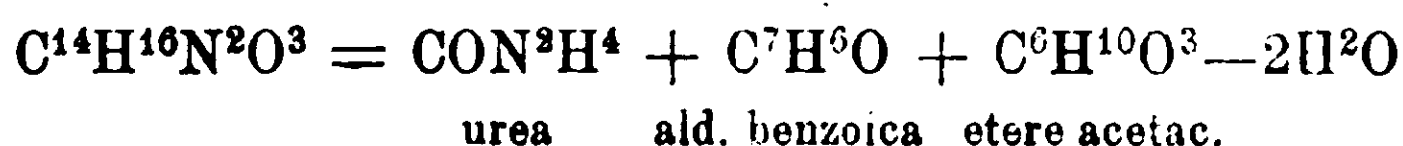
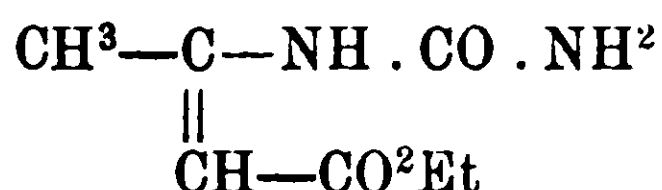
Da questi valori si calcola per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{16}N^2O^3$
C	64,59	64,61
H	6,17	6,15
N	10,82	10,76

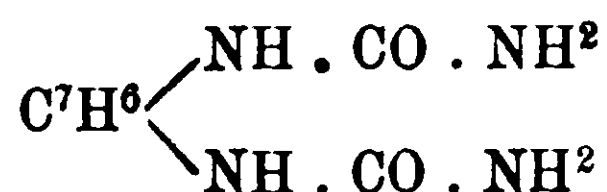
Questa formola corrisponde a :

$$C^{14}H^{16}N^2O^3 = \underset{\text{urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{ald. benzoica}}{C^7H^6O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O$$

L'etere β-uramidocrotonico

$$\begin{array}{l} CH^3—C—NH\,.\,CO\,.\,NH^2 \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad\; CH—CO^2Et \end{array}$$

già ottenuto da Behrend, sciolto in poco alcool assoluto e fatto bollire per 4-5 ore con poco più d' una molecola di aldeide benzoica, fornisce col raffreddamento lo stesso composto sopra descritto. In queste condizioni la reazione si compie piuttosto lentamente, ma essa viene facilitata, se alla miscela si aggiunge un po' di etere acetilacetico o, molto meglio, qualche goccia di acido cloridrico concentrato.

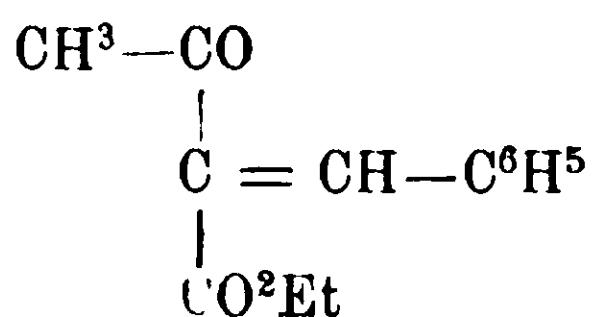
Facendo bollire per 5-6 ore una mescolanza di diurea benzoica di U. Schiff

$$C^7H^6\begin{cases} NH\,.\,CO\,.\,NH^2 \\ NH\,.\,CO\,.\,NH^2 \end{cases}$$

e di alcool assoluto, aggiunta di un piccolo eccesso di etere ace-

tilacetico, speravo di ottenere un derivato della diurea, rinchiudente due residui dell'etere. Ottenni invece anche in questo caso lo stesso composto di prima, e dall' alcool madre ho potuto separare una piccola quantità di etere β-uramidocrotonico mediante cristallizzazioni dall'etere nel quale quest'ultimo composto è molto solubile in confronto dell'etere benzuramidocrotonico che l'accompagna. Se ne doveva essere formata una quantità più grande, ma si capisce che la maggior parte dovevasi essere decomposta durante l' ebollizione col liquido acido.

Questa formazione del composto partendo da una poliurea avviene dopo qualche tempo anche a freddo.

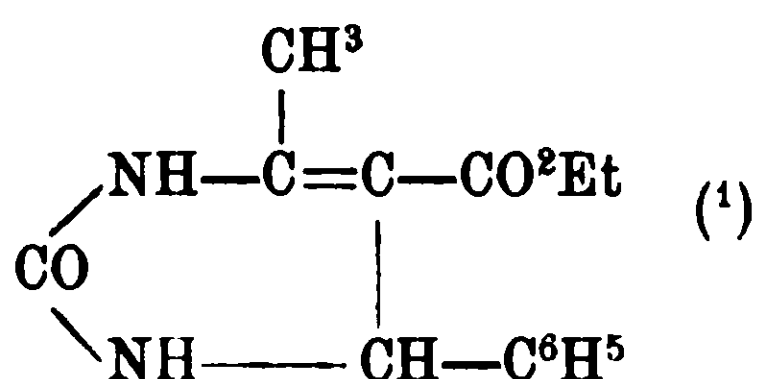
Provata la formazione del composto descritto fus. a 207-208°, primo per azione dei tre componenti, secondo per azione dell' aldeide benzoica sopra il composto dell' urea coll' etere acetilacetico (etere β-uramidocrotonico di Behrend), terzo per azione dell' etere acetilacetico sopra un composto dell' urea coll' aldeide benzoica (diurea benzoica di U. Schiff), mi rimaneva di tentare ancora la formazione dello stesso etere partendo invece da un composto dell'aldeide benzoica coll'etere acetilacetico e di introdurvi il residuo ureico. Per questo preparai l' etere benzalacetacetico di Claisen e Mathiews (1)

$$
\begin{array}{l}
CH^3-CO \\
\quad | \\
\quad C = CH-C^6H^5 \\
\quad | \\
\quad CO^2Et
\end{array}
$$

Sopra questo composto leggermente acido per acido cloridrico, in presenza di metà del suo peso di alcool assoluto, feci agire a ricadere per 3-4 ore una quantità equimolecolare di urea. Per raffreddamento della massa liquida si depositò difatto gran parte del composto sovradescritto, che fatto cristallizzare dall'alcool si presentò nella varietà lamellare (2).

(1) Ann. d. Chem. **218**, 177 (1883).

(2) Per ispiegare la formazione del composto per mezzo dell'etere benzalacetacetico è necessario ammettere una migrazione nei supposti legami doppi, ma si sa da lavori anteriori di parecchi autori che tale migrazione avviene spesse volte nei derivati dell'etere acetacetico.

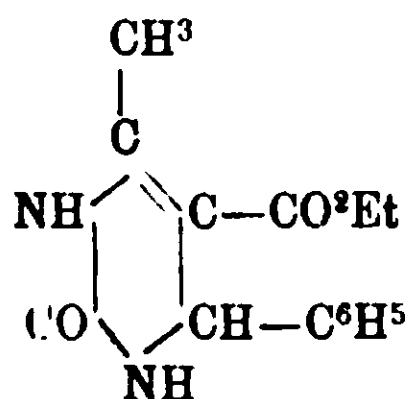
Dimostrata in questo modo la formazione dell' etere benzuramidocrotonico per reazione dei tre costituenti fra di loro, e per l' azione di uno qualunque dei tre costituenti sopra un composto già formato degli altri due rimanenti, si dovrà ammettere che sempre con uno dei costituenti si può congiungere gli altri due, cioè nel composto formato i tre costituenti sono collegati in catena chiusa. Delle formolo di struttura che si potrebbe dare, a tale quesito soddisfa meglio la seguente:

```
            CH³
            |
   ,NH—C=C—CO²Et    (¹)
  /         |
CO          |
  \         |
   \NH——CH—C⁶H⁵
```

L'etere benzuramidocrotonico è un composto abbastanza stabile. l'acqua fredda non l'attacca; l' acqua bollente invece lo scompone agendo nel modo stesso come gli alcali e gli acidi diluiti. Resiste per poco agli acidi e agli alcali a freddo.

Bollito con acido solforico al 10 $^0/_0$, svolge odore di aldeide benzoica e di alcool benzilico, ma la maggior parte del composto si trova inalterato anche dopo una lunga ebollizione.

Nell'ebollizione di quest' uramide con una soluzione non troppo allungata di potassa, distilla una mescolanza di aldeide benzoica e di alcool benzilico; si svolge pure ammoniaca, e nel liquido si trova una grande quantità di carbonato potassico. Resta come

(1) La formola potrebbe essere scritta sotto quest'altra forma:

```
        CH³
        |
        C
     NH/ \\C—CO²Et
      |    |
     CO\  /CH—C⁶H⁵
        NH
```

ma accennando formolo consimili a nuclei esagonali di una certa stabilità, sembra conveniente di rinunziare ad una tale formulazione nel caso presente, dove si tratta di composti che soggiacciono facilmente allo sdoppiamento nei loro costituenti.

prodotto principale una sostanza gialla polverulenta, differente a seconda della concentrazione della soluzione potassica e della durata dell'ebollizione. Questa polvere cristallizza dall'alcool; riscaldata si scompone annerendosi verso 194-196°.

Un dosamento di azoto di tale composto mi fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,3000 diedero N secco cc. 11,3 a 24°,5 e 758 mm.

Da cui si ricava:

N % 4.29

Sulla natura di questo composto non ho potuto ancora venire in chiaro. Sembra essere una miscela complessa di prodotti di condensazione dell'etere acetilacetico e dell'acetone coll'ammoniaca [1].

Trattando l'uramide descritta, colla potassa acquosa resta sciolta una piccola quantità di un composto che precipita pure come polvere gialla quando si acidifica la soluzione.

L'uramide sospesa a freddo in una quantità di potassa diluitissima acquosa o alcoolica necessaria per saponificare il gruppo etereo, non vi si scioglie, ma dopo qualche tempo manda odore di aldeide benzoica e il liquido ingiallisce.

Resiste meglio agli alcali concentrati che non ai diluiti — 4 gr. del composto furono per breve tempo mantenuti all'ebollizione con eccesso di potassa anidra sciolta in alcool assoluto. Saturata la soluzione alcoolica di anidride carbonica, distillato l'alcool e ripreso il residuo con acqua, si ricuperò inalterata la maggior parte della sostanza. Concentrando la soluzione acquosa essa mandava continuamente odore di aldeide benzoica, e per raffreddamento depositò alcuni cristalli aciculari fusibili a 150-151°. Il rimanente della

[1] Facendo bollire a ricadere per un'ora 2 mol. di etere acetilacetico con 1 mol. di acetone e 1 mol. di ammoniaca si ottiene infatti un composto giallo rossastro polverulento, che non ha un punto di fusione ben netto, che si scompone quasi completamente verso i 200° e che ha tutto il comportamento del composto sopra descritto.

Un dosamento di azoto di tale composto mi fornì i seguenti dati:

Gr. 0,3325 fornirono N secco cc. 10,1 a 15° e 761 mm. il che corrisponde a

N % 3,62

soluzione, acidificata, mi fornì un leggero precipitato rossastro polverulento.

Con tutti questi tentativi non poteva mai conseguire la semplice saponificazione del gruppo etereo proveniente dall' etere acetilacetico, come non vi sono riuscito nemmeno cogli altri composti consimili, che saranno descritti quì in seguito.

Nei derivati dell' etere ossalacetico invece soltanto il residuo ossalico si presta alla saponificazione.

L' etere benzuramidocrotonico posto in sospensione in acqua resiste bene anche all' acido nitroso nascente, ciò che non è delle poliuree. Questo fatto può dimostrare che il composto non contiene più nessuno NH^2 libero.

Etere benzuramidobutirrico.

Ammessa per l' etere benzuramidocrotonico la formola di costituzione sopradescritta si doveva poter addizionare due atomi di idrogeno ai due atomi di carbonio legati per un doppio legame. Per questo doveva quindi essere possibile arrivare all' etere benzuramidobutirrico, e vi arrivai difatto operando nel modo seguente:

Una soluzione di gr. 3 di etere benzuramidocrotonico nella quantità necessaria di alcool a 40-50 $^0/_0$, mantenuta a bagno maria fra 60-70^0, fu trattata con amalgama di sodio al 3 $^0/_0$ mentre che faceva gorgogliare nella soluzione una corrente di anidride carbonica per evitare la scomposizione del composto per mezzo della soda libera. Distillai infine la maggior parte dell' alcool, ed il rimente lo scacciai coll' evaporazione parziale del liquido a mite calore. Per raffreddamento della soluzione acquosa ottenni un deposito di sostanza inalterata. Aggiungendo poi acqua al filtrato, si depositò una sostanza bianca polverulenta solubissima in alcool e poco solubile in acqua, dai quali solventi cristallizza in piccoli ciuffi di aghi fusibili con decomposizione a 229-230^0.

Nell' ulteriore concentrazione del liquido acquoso rimanente, si svolge un po' di odore di aldeide benzoica, e si deposita una sostanza semisolida. Portato il liquido quasi a secchezza e lavato il residuo con poca acqua fredda, per asportare tutto il carbonato sodico, rimane una sostanza solubilissima in alcool e in etere, poco

solubile nell' acqua, un poco di più se essa è resa leggermente alcalina.

Dalla soluzione eterea si deposita per lenta evaporazione sotto forma di un vetro, fusibile fra 59-60^0. La potassa caustica al 20 $^0/_0$ non l' altera nemmeno a dolce calore, si separa in goccioline cho per raffreddamento si rappigliano in massa solida.

L'acido solforico diluito e caldo lo scioglie.

Il composto fusibile a 229-230^0 condusse ai seguenti risultati analitici:

Gr. 0,1844 diedero CO^2 gr. 0,4330, H^2O gr. 0,1158.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{18}N^2O^3$
C	64,04	64,12
H	6,97	6,87

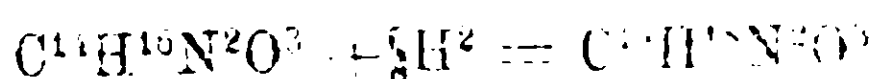
Analizzato il composto fusibile a 59-60^0 si ebbero i seguenti risultati:

I. gr. 0,2312 fornirono CO^2 0,5390 H^2O gr. 0,1506.
II. gr. 0,2040 „ CO^2 0,4746 H^2O gr. 0,1320.
III. gr. 0,2170 „ N secco cc. 18,5 a 23^0 e 758 mm.
IV. gr. 0,2114 „ N secco cc. 17,8 a 15^0,5 e 765,5 mm.

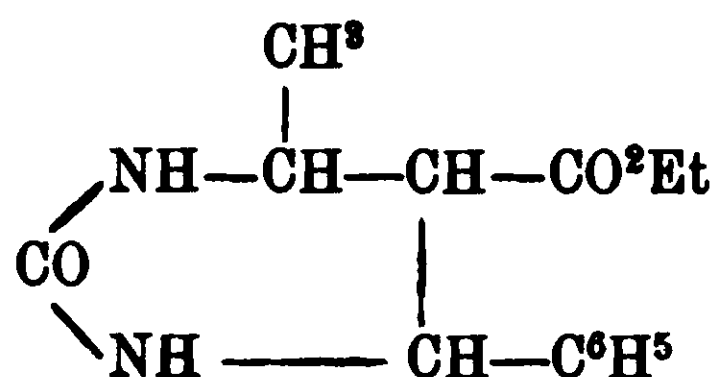
Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C^{14}H^{18}N^2O^3$
C	63,58	63,44	—	—	64,12
H	7,23	7,18	—	—	6,78
N	—	—	9,84	10,08	10,68

La formola $C^{14}H^{18}N^2O^3$ alla quale porterebbero i risultati ottenuti corrisponde a

$$C^{14}H^{16}N^2O^3 + H^2 = C^{14}H^{18}N^2O^3$$

cioè al composto originale (etere benzuramidocrotonico) più due

atomi di idrogeno, cioè all' etere benzuramidobutirrico al quale spetta la seguente formola di costituzione:

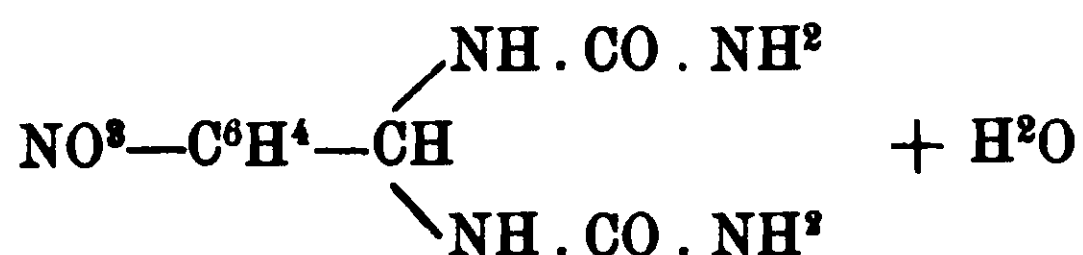
$$
\begin{array}{l}
\qquad\qquad\quad CH^3 \\
\qquad\qquad\quad | \\
\quad\ \diagup NH-CH-CH-CO^2Et \\
CO \qquad\qquad\quad\ \ | \\
\quad\ \diagdown NH \text{ ——— } CH-C^6H^5
\end{array}
$$

Il composto che fonde verso 59°, probabilmente è una miscela di due eteri benzuramidobutirrici isomeri, cioè formata da quello fusibile a 229-230° e di un altro che non ho potuto ottenere completamente puro. Tale composto, in soluzione alcoolica, precipitato anche parzialmente con acqua, si deposita sempre oleoso; ma se viene lasciato per molto tempo sotto l' acqua, a poco a poco si vanno formando nella massa oleosa dei piccoli mammelloni dell' etere fusibile a 229-230°. Una piccola parte però del composto si scompone più profondamente, poichè l'acqua soprastante emana un leggiero odore di aldeide benzoica.

2) *Derivati della metanitrobenzaldeide.*

Ureidi metanitrobenzoiche.

Ho studiato il comportamento di quest'aldeide per vedere se la sostituzione nitrica avesse una qualche influenza sulla reazione con urea ed etere acetilacetico.

Scaldando a ricadere metanitrobenzaldeide con urea ed etere acetilacetico in quantità equimolecolari ed in presenza di poco alcool assoluto, si forma quasi subito un composto insolubile, inalterabile anche per lunga ebollizione, fusibile a 202° circa, e costituito dalla metanitrobenzilidendiureide di Ugo Schiff, il quale trovò il punto di fusione di 200° e la composizione:

$$
NO^2-C^6H^4-CH \begin{array}{l} \diagup NH.CO.NH^2 \\ \diagdown NH.CO.NH^2 \end{array} + H^2O
$$

Il liquido separato a caldo si rapprende per raffreddamento in

una massa solida. Una parte di questa è solubile nell'etere, l'altra parte si scioglie bene a caldo in alcool, dal quale col raffreddamento si ottiene una gelatina. Quest'ultima, aspirata e lavata alla tromba e fatta seccare, fornì una polvere di color paglierino fusibile verso 170°. La purificazione di questa sostanza è molto difficile, perchè essa non si deposita dalla sua soluzione alcoolica calda, e dopo concentrazione si rapprende subito in una massa gelatinosa gialliccia.

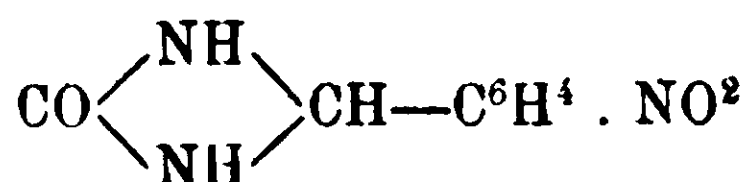
All'analisi diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3532 fornirono N secco cc. 66,8 a 12° e 767 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^8H^7N^3O^3$
N	22,96	21,75

Questo valore si avvicina molto a quello richiesto dalla metanitrobenzilidenmonoureide la cui costituzione sarebbe:

$$CO\begin{matrix} \diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix}CH—C^6H^4 . NO^2$$

Operandosi in soluzione alcoolica più diluita e facendo bollire a ricadere per circa tre ore coll'aggiunta di una o due goccie di acido cloridrico concentrato, si ottiene per raffreddamento del liquido una massa semicristallina e costituita da quattro sostanze diverse.

Questa massa viene lavata con poco alcool freddo alla tromba. Per distillazione dell'alcool madre si ottiene quasi esclusivamente la metanitrobenzilidenmonoureide sopra citata.

Il rimanente della massa si fa bollire con alcool, il quale scioglie la maggior parte ed appunto quella cristallina. Rimane indisciolta una sostanza polverulenta che dopo lavata ed asciugata fonde a 196-197°.

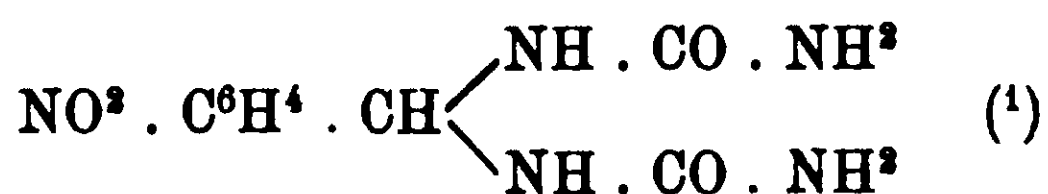
Questa sostanza, che è pure un ureide fornì i seguenti risultati analitici:

Gr. 0,2304 diedero CO^2 gr. 0,3601 H^2O gr. 0,1033.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{11}N^5O^4$
C	42,62	42,68
H	4,98	4,34

Questi risultati portano precisamente alla formola della diureide metanitrobenzilidenica anidra:

$$NO^2 . C^6H^4 . CH\left\langle\begin{array}{l}NH . CO . NH^2\\ NH . CO . NH^2\end{array}\right. \qquad (1)$$

Etere metanitrobenzuramidocrotonico.

La soluzione alcoolica da cui si è separata la diureide precedente per concentrazione e raffreddamento lascia deporre dei bellissimi prismi di colore paglierino che dopo parecchie cristallizzazioni fondono a 231-232°.

Questi prismi all'analisi diedero i seguenti risultati:

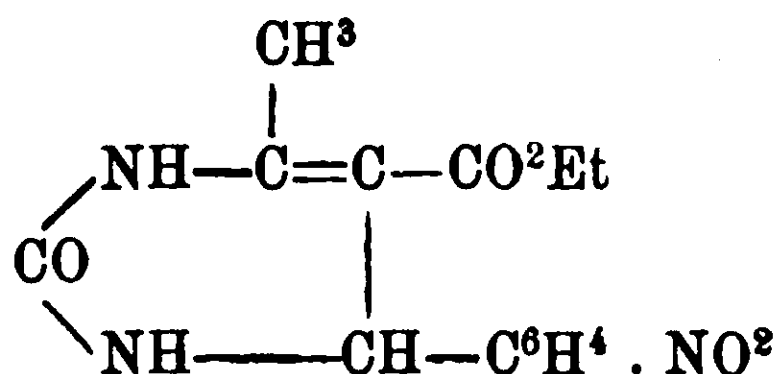
Gr. 0,3153 fornirono CO^2 gr. 0,6373 H^2O gr. 0,1482.

Gr. 0,3256 diedero N secco cc. 37,6 a 12° e 756^{mm},5.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{15}N^3O^5$
C	55,12	55,08
H	5,22	4,91
N	13,83	13,77

Il comportamento di tale composto cogli acidi o cogli alcali diluiti e coll' acido nitroso simile in tutto a quello verificatosi per l'uramide della benzaldeide, le fa attribuire una formola di costituzione simile a quella, cioè:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH^3 \\ \qquad\qquad | \\ \quad NH-C=C-CO^2Et \\ CO \qquad\qquad | \\ \quad NH-\!\!-\!\!-CH-C^6H^4 . NO^2 \end{array}$$

L' etere metanitrobenzuramidocrotonico sciolto in alcool ammoniacale non è alterato dall' idrogeno solforato, fatto agire anche a caldo.

(1) Allo scopo dell' analisi questa ureide fu disseccata in istufa; disseccata all'aria essa è, senza dubbio, identica colla diureide idratata sopracitata.

Questo composto venne studiato cristallograficamente dal signor Dott. Carlo Riva del laboratorio del Prof. Sansoni nell'Università di Pavia, il quale si compiacque di comunicarmi i risultati seguenti:

Sistema monoclino:

Costanti	$\beta = 84^0 7' 30''$	0,7290 : 1 : 1629
Forme	[100] ; [110] ; [101] ; [$\bar{1}$01].	

Etere metanitrobenzalacetacetico.

Neil' alcool madre da cui si è ricavato l' etere metanitrobenznramidocrotonico, trovai un altro composto, il quale benchè meno solubile dell'etere metanitrobenzuramidocrotonico, si trovava sciolto nell' alcool madre, perchè in piccola quantità. Esso cristallizza dall'alcool in aggregati di tavole fusibili a 112^0.

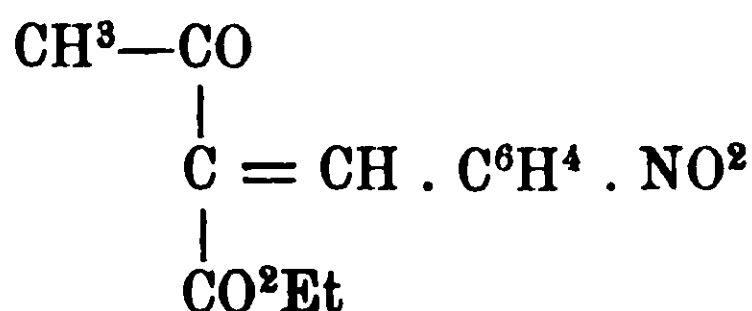
Il composto, che ai caratteri fisici e chimici, non si comporta più come un' ureide, analizzato diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2106 fornirono CO^2 gr. 0,4582 H^2O gr. 0,0977.
Gr. 0,1838 „ N secco cc. 8,8 a 13^0 e 758 mm.

Da cui si calcola per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{13}NO^5$
C	59,33	59,31
H	5,15	4,94
N	5,72	5,32

Questi risultati portano alla formola dell'etere metanitrobenzalacetacetico:

$$\begin{array}{l} CH^3-CO \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C = CH \,.\, C^6H^4 \,.\, NO^2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO^2Et \end{array}$$

corrispondente all'etere benzalacetacetico, già preparato da Claisen e Mathiews [1] per mezzo dell' azione del gas cloridrico secco su quantità equimolecolari di benzaldeide ed etere acetacetico.

[1] Ann. d. Chem. 218, 177 (1883).

3) *Etere cuminuramidocrotonico.*

Ugo Schiff (l. c., p. 204) accenna soltanto all' esistenza di una ureide cuminica, senza entrare in particolarità [1].

Comincio perciò colla descrizione della preparazione di questi composti.

Ad una soluzione acquosa di gr. 6 d'urea si aggiungono gr. 7,4 di aldeide cuminica e poi tant' alcool finchè l' aldeide si sciolga senza però che urea venga a deporsi. Si abbandona poi questa soluzione a se stessa per due giorni, avendo cura di agitare di tempo in tempo. Si separa così una sostanza bianca che va gradatamente aumentando, sino a che tutta la soluzione si rapprende in una poltiglia incolora. Questa massa, lavata coll'acqua e, dopo disseccamento, anche coll'etere, conduce ad una polvere cristallina bianca, insolubile nell'acqua ed assai poco solubile nell'alcool bollente.

Questa polvere cristallina sottopoeta ail' analisi mi fornì i seguenti risultati:

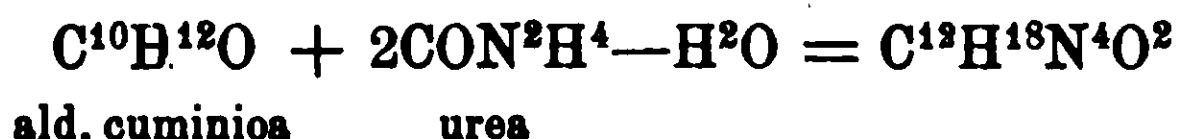
Gr. 0,2323 diedero CO^2 gr. 0,4916 H^2O gr. 0,1502.

Gr. 0,2001 " N secco cc. 40 a 23°,5 e 753 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

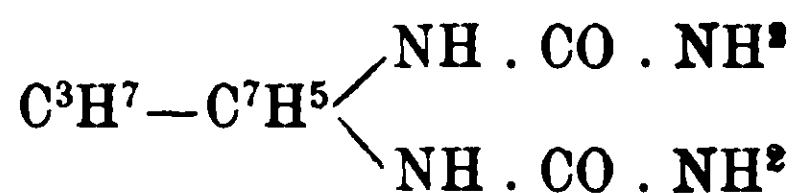
	trovato	calcolato per $C^{12}H^{18}N^4O^2$
C	57,71	57,60
H	7,18	7,20
N	22,90	22,40

Questi risultati portano precisamente alla formola della diureide cuminica a seconda della seguente equazione:

$$\underset{\text{ald. cuminica}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{urea}}{2CON^2H^4} - H^2O = C^{12}H^{18}N^4O^2$$

[1] Nella prima mia ricerca sulle uree condensate di circa 30 anni fa, aveva preparato un numero di quei composti ben maggiore di quel che poi descrissi negli Annalen der Chemie; ma una parte dei miei appunti si perdette in un incendio. In seguito a quelle ricerche la legge di concatenazione delle uree condensate è da luogo tempo conosciuta ed i singoli composti nuovi non hanno più l'interesse dell'attualità. Nondimeno ho creduto di dovere profittare di questa occasione per fare studiare di nuovo alcuni di questi composti. Come contributo nuovo il Dott. Biginelli ha saputo separare una ureide furfurica ed alcune monoureidi, ch'io allora non aveva osservati.

Schiff.

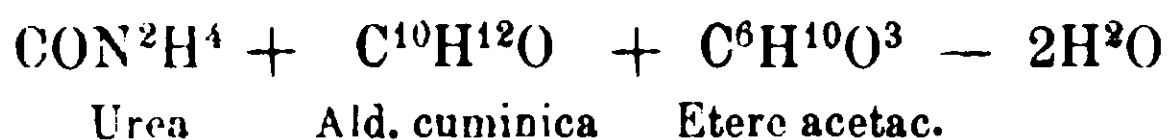
Al composto spetta la formola di costituzione seguente:

$$C^3H^7-C^7H^5\begin{cases}NH\,.\,CO\,.\,NH^2\\ NH\,.\,CO\,.\,NH^2\end{cases}$$

Questa ureide fonde a 175-176° in un liquido giallo, si decompone completamente svolgendo gas verso 200°, e si comporta del resto tanto cogli acidi che cogli alcali come tutte le altre poliuree aldeidiche.

L' azione dell' etere acetilacetico sopra questa diureide sospesa in alcool assoluto è del tutto analoga a quella riscontrata per la diureide benzoica. Si ottiene in questo caso una massa oristallina la quale si depone dall'alcool diluito in aghi fini incolori disposti a mammelloni e fus. a 161-162°.

Questo stesso composto si ottiene direttamente mettendo a ricadere, per un' ora circa, una soluzione alcoolica di aldeide cuminica, etere acetacetico e urea in proporzioni equimolecolari.

I dati analitici ricavati da questo composto portano alla formola $C^{17}H^{22}N^2O^3$, cioè a

$$\underset{\text{Urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{Ald. cuminica}}{C^{10}H^{12}O} + \underset{\text{Etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O$$

Infatti ecco i risultati analitici:

Gr. 0,2120 diedero CO^2 gr. 0,5214 H^2O gr. 0,1447.

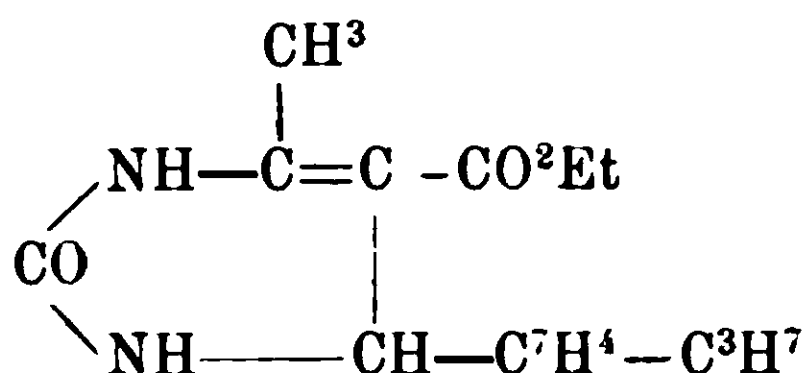
Gr. 0,1830 „ N secco cc. 15,4 a 23° e 758 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{17}H^{22}N^2O^3$
C	67,07	67,55
H	7,58	7,28
N	9,72	9,27

Le proprietà di questo etere cuminuramidocrotonico sono del tutto analoghe a quelle dei composti corrispondenti ottenuti colle

aldeidi benzoica e metanitrobenzoica, e gli spetterà pure una formola di costituzione analoga, cioè:

$$
\begin{array}{l}
\qquad\quad CH^3 \\
\qquad\quad | \\
\;/NH-C=C-CO^2Et \\
CO \qquad\quad\;\; | \\
\;\backslash NH-\!\!-\!\!-CH-C^7H^4-C^3H^7
\end{array}
$$

Anche questo composto cristallizza in due forme differenti. Gli aghi fini ora mentovati fondono a 161-162°, ma sotto il solvente alcoolico, essi si trasformano nel corso di più giorni in prismi trasparenti che fondono a 164-165°. Questa trasformazione è per il composto cuminico molto più manifesta che non per i composti ottenuti colle altre aldeidi. La trasformazione ha luogo ancora per mezzo della fusione. Se in un tubicino alquanto più largo di quelli comuni per punti di fusione, si fonde e si rifonde il composto aghiforme, il punto di fusione va gradatamente aumentando, per rimanere finalmente costante a 164-165°.

Il Dott. Casella (1) che gentilmente ha fatto di questi prismi lo studio cristallografico nel gabinetto del prof. Grattarola, mi ha trasmessi i seguenti dati:

Sistema cristallino: monoclino.

$$\beta = 89^0,24'$$
$$a : b : c = 1,35141 : 1 : 1,42648$$

Forme osservate:

(221), (001), (100), (010), ($\bar{1}$21), ($\bar{2}$21), ($\bar{3}$21), ($\bar{3}$23), (121).

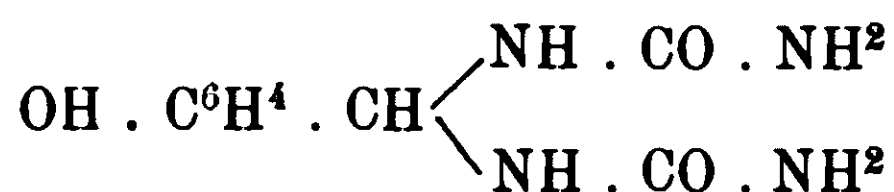
4) *Etere saliciluramidocrotonico.*

Aldeide salicilica gr. 12,2, etere acetilacetico gr. 13 e urea gr. 6 sciolti in 10-15 gr. di alcool assoluto e scaldati nelle stesse condizioni in cui si operò per ottenere l' etere benzuramidocrotonico, producono un composto, che fatto cristallizzare dall'alcool diluito,

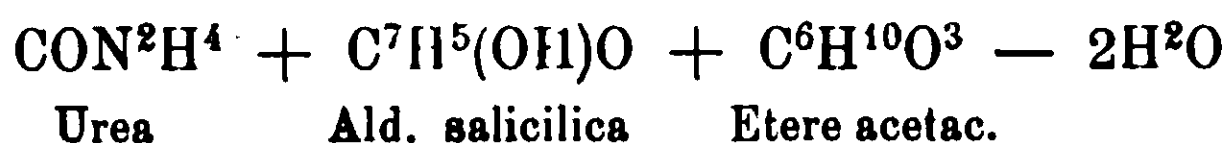
(1) Casella, Giorn. di Min. Crist. e Petr. VIII, p. 255.

talora si depone in aghi bianchi fus. a 199-200° e talvolta in prismi fus. a 203-204°. A caldo incominciano a colorarsi già a 190° e poi fondono in un liquido giallo da cui si svolgono bolle gassose.

A questo stesso composto si può arrivare partendo dalla diureido salicilica di Ugo Schiff (1)

$$OH \, . \, C^6H^4 \, . \, CH \begin{cases} NH \, . \, CO \, . \, NH^2 \\ NH \, . \, CO \, . \, NH^2 \end{cases}$$

facendola bollire a ricadere con alquanto più di due molecole di etere acetilacetico, sciolto nell'alcool assoluto.

Dopo qualche tempo la diureide si scioglie scindendosi in urea, che con una parte dell'etere acetilacetico forma il β-uramidocrotonato etilico di Behrend, mentre che i resti si uniscono all'etere acetilacetico nelle proporzioni seguenti:

$$\underset{\text{Urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{Ald. salicilica}}{C^7H^5(OH)O} + \underset{\text{Etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O$$

Anche in questo caso la massa si rappiglia, per raffreddamento, in cristalli. Purificati dall'alcool bollente si ottengono anche quì degli aghi misti a dei cristalli prismatici. Le due forme mostrano la stessa composizione. Dalla soluzione alcoolica preparata a caldo cristallizzano ordinariamente gli aghi fus. a 199-200°, anche quando la soluzione si prepara coi cristalli prismatici.

Quando gli aghi si lasciano per qualche giorno sotto il liquido, essi si trasformano intieramente in cristalli prismatici, che rappresentano in tal caso la forma più stabile.

Questi prismi all'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,2837 fornirono CO^2 gr. 0,6259 H^2O gr. 0,1525.

Gr. 0,3510 „ N secco cc. 29,9 a 12° e 754mm,5.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{16}N^2O^4$
C	60,17	60,86
H	5,97	5,79
N	10,17	10,14

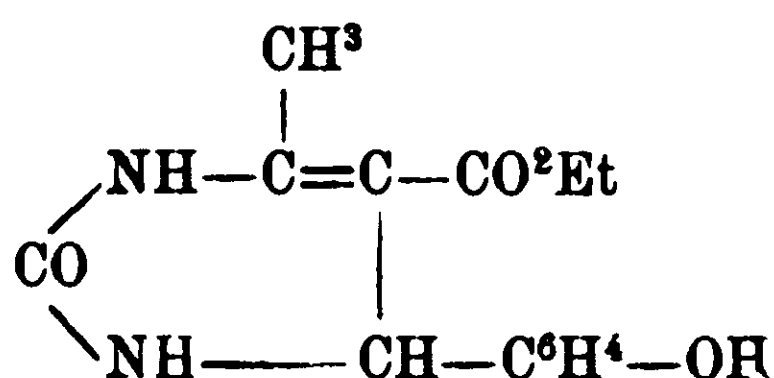
(1) U. Schiff. "Sopra le uree condensate„. Nuovo cimento t. XXVII, 37, 1867. Liebig's Ann. 151, 186 (1869).

Questo composto mostra delle proprietà del tutto analoghe a quelle dei composti ottenuti colle altre aldeidi e avanti descritti.

Infatti esso è insolubile in acqua e si decompone lentamente nell' ebollizione con essa. Si decompone molto più facilmente cogli acidi e cogli alcali diluiti, liberando aldeide salicilica.

Nonostante che tale composto contenga un gruppo fenico, le sue soluzioni non danno più la colorazione violetta col cloruro ferrico.

A tale composto per analogia con quello ottenuto dall' aldeide benzoica si dovrà dare la formola di costituzione analoga:

```
              CH³
              |
    ,NH—C=C—CO²Et
   /           |
CO             |
   \           |
    `NH———CH—C⁶H⁴—OH
```

I prismi di questo composto vennero studiati cristallograficamente dal signor Dott. Bartalini, aiuto del prof. Grattarola, il quale gentilmente mi ha comunicati i risultati seguenti:

Sistema cristallino: *Monoclino.*

$$\beta = 56^0{,}55'$$
$$a : b : c = 1{,}332 : 1 : 1{,}075.$$

Forme osservate:

[100] , [001] , 110] , [120] , [$\bar{1}$01]

Per mezzo dell' ossidrile fenico l' etere saliciluramidocrotonico si scioglie negli alcali caustici allungati e freddi, ma dopo poco la soluzione ingiallisce in seguito ad un inizio di decomposizione. Questa decomposizione si fa più facilmente col composto fusibile a 199-200°.

Savrasaturando con anidride carbonica la sua soluzione alcalina preparata di recente, cristallizza invece la modificazione prismatica fusibile a 203-204°.

Quando nelle stesse condizioni si satura coll' anidride carbonica

sino a che il composto incominci a precipitare, e se allora in una volta si aggiunge un eccesso di acido cloridrico, si separa invece una polvere cristallina bianca, che si depone dall' alcool bollente in aghi. Questi aghi si decompongono senza fusione a 278°. Si sciolgono nell'acido acetico concentrato dal quale si depositano in laminette splendenti che si scompongono a 285°.

Questo composto non si scioglie più negli alcali caustici allungati, ed anche all'azione decomponente degli acidi minerali e caldi esso resiste molto di più del composto originale. Una lunga ebollizione con acido solforico diluito fa svolgere aldeide salicilica.

All'analisi questo composto fornì i seguenti risultati :

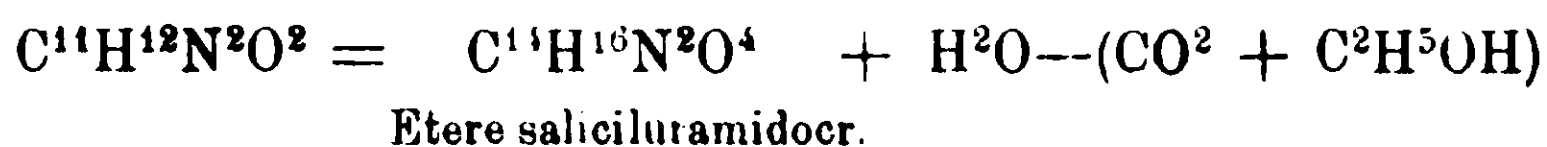
Gr. 0,2183 diedero CO^2 gr. 0,5174 H^2O gr. 0,1194.

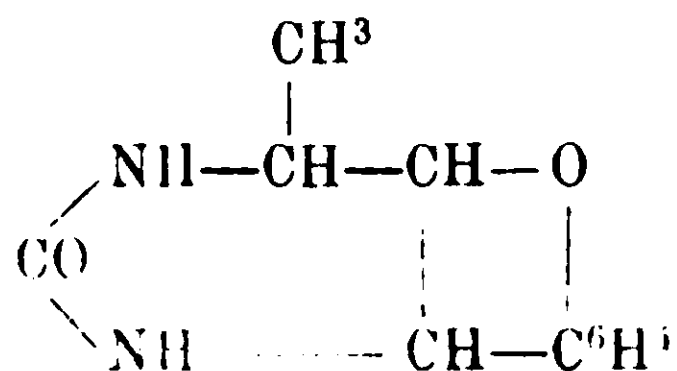
Gr. 0,3128 „ N secco cc. 36,8 a 24° e 761 mm.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{12}N^2O^2$
C	64,64	64,70
H	6,07	5,88
N	13,60	13,72

La formola alla quale corrispondono questi risultati porta alla equazione seguente :

$$C^{11}H^{12}N^2O^2 = \underset{\text{Etere saliciluramidocr.}}{C^{11}H^{16}N^2O^4} + H^2O - (CO^2 + C^2H^5OH)$$

Come formola di costituzione più probabile per tale composto si presenta la seguente :

```
             CH³
             |
   ,NH—CH—CH—O
  /          |   |
CO           |   |
  \          |   |
   `NH ---- CH—C⁶H⁵
```

Trattandosi in questo caso di una reazione coll'ossidrile fenico, è evidente che un composto simile non potrà formarsi coll' etere benzuramidocrotonico, come del resto composti analoghi non si sono potuti ottenere con le altre aldeidi fin ora esaminate.

5) *Azione del bromo sui composti benzo e saliciluramidocrotonici.*

La stessa ragione che mi portò a trattare l'etere benzuramidocrotonico con amalgama di sodio per arrivare all' etere benznramidobutirrico mi indusse pure a trattare lo stesso composto col bromo, sperando che per la sua addizione all' etere benzuramidocrotonico ne risultasse l'etere benzuramidobutirrico α-β-bromurato. Operai in soluzione nel ' etere e nel solfuro di carbonio ed in entrambi i casi ottenni quasi gli stessi risultati.

Se all' etere benzuramidocrotonico, sospeso nel solfuro di carbonio secco, si aggiunge una quantità equimolecolare di bromo sciolta nello stesso solfuro, e si agita per 6-8 ore, a poco a poco il colore del bromo scompare, e la sostanza, sospesa dapprima, si deposita sulle pareti del vaso in forma di gelatina. Questa però lasciata per qualche giorno sotto il solfuro si trasforma in una massa cristallina. Il solfuro soprastante emette vapori di acido bromidrico.

Decantato il solfuro di carbonio appena colorato, lavai la sostanza con altro solfuro e poi lo scacciai completamente nel vuoto secco, scaldando leggermente il vaso. Anche il composto, così essiccato, svolge continuamente vapori di acido bromidrico appena viene in contatto dell' aria. Questo composto, di color giallo, polverizzato rapidamente, dopo esser stato per dodici ore nel vuoto, mi diede i seguenti risultati analitici per 100 parti :

Composto *a*)

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{16}N^{2}O^{3}Br^{2}$
C	39,31	40,00
H	4,15	8,81
N	5,91	6,66
Br	34,32	38,09
O (differenza)	16,31	11,44

Da questi risultati si può scorgere come nonostante il difetto del 4 $^0/_0$ nel bromo, realmente l' etere benzuramidocrotonico sia capace di fornire composto bibromurato, e che solamente per la continua eliminazione di acido bromidrico non ho potuto ottenere risultati analitici soddisfacenti. Lo stesso composto monobromurato, richiede solamente 23,60 $^0/_0$ di bromo.

Questa successiva eliminazione di bromo e la sua costituzione dà eguale o anche minore quantità di ossigeno viene messa in evidenza dal seguente quadro, in cui riporto i risultati analitici dei composti bromurati successivamente ottenuti.

	C %	H %	N %	Br %	O %
o) Composto sopra descritto	39, 31	4, 15	5, 91	34,32	16, 31
b) Composto ottenuto in etere secco, distillato l'etere in presenza di carbonato potassico secco, ed il residuo cristallizzato dall' alcool assoluto. Prismi, scomp. a 173°	40, 01	3, 66	7, 40	23,86	25, 07
c)—a) trattato con acqua, polvere bianca	41, 21	4, 74	7, 13	23,58	23, 34
d)—a) cristallizzato dall'alcool.—Prismi scomp. a 149°	49, 93	4, 51	8, 30	20,47	16, 79
Calcolato per $C^{14}H^{15}N^{2}O^{3}Br$	49, 55	4, 42	8, 25	23,60	14, 18
e)—a) cristallizzato due volte dall' alcool. — Aghi scomp. a 154°	47, 45	4, 52	7, 45	16,68	23, 9
f)—e) tenuto in stufa per 2-3 ore fra 50-60°	48, 87	4, 63	—	13,59	—
g)—e) ricristallizzato dall'alcool	48, 27	4, 76	7, 45	10,95	28, 57

Trattando il composto derivato dell' etere saliciluramidocrotonico, sospeso nel CS^2, con quantità equimolecolare di bromo, esattamente nelle stesse condizioni in cui operai per l' etere benzuramidocrotonico osservai gli stessi fenomeni ivi descritti e pervenni a risultati del tutto analoghi.

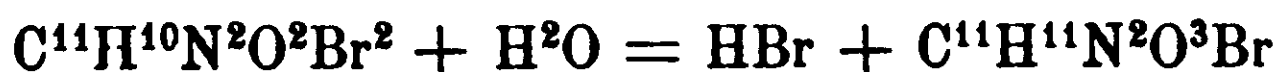
Trovai colla stessa approssimazione che il composto tende a formare un derivato bibromurato. Anche quest' ultimo lasciato all' aria svolge continuamente acido bromidrico fino a diventare perfettamente bianco da giallo che era. Tale risultato si raggiunge anche quì più rapidamente trattando il composto con acqua.

Il composto così ottenuto rinchiude ancora del bromo e cristallizza dall' alcool in ciuffi di aghi che fondono con scomposizione fra 192-193°.

Gr. 0,1982 consumarono cc. 6,6 di $\frac{AgNO^3}{10}$.

trovato	Br %	26,63
calcolato per $C^{11}H^{11}N^2O^3Br$	Br %	26,75

La reazione che avviene probabilmente in questo caso può essere espressa dall'equazione:

$$C^{11}H^{10}N^2O^2Br^2 + H^2O = HBr + C^{11}H^{11}N^2O^3Br$$

Questo composto è insolubile nell'acqua e negli alcali, e, come pei composti bromurati dell'etere benzuramidocrotonico, scaldato in soluzione, sia acquosa che alcoolica, svolge sempre dell'acido bromidrico che in parte scompone il composto, come fanno tutti gli altri acidi, liberando aldeide salicilica e facendo nascere dei composti bromurati più complicati e meno ricchi di bromo.

Nel seguito di questa memoria saranno descritti alcuni derivati benzuramidici dell'etere ossalacetico, i quali differiscono dai composti antecedenti per la presenza di un etocarbossile al posto ove nei derivati dell' etere acetilacetico si trova il metile. I residui dell' urea e dell' aldeide benzoica si trovano inalterati anche in questi composti dell' etere ossalacetico. Su questi ultimi il bromo non agisce in alcun modo e già questo prova che il bromo non sostituisce idrogeno nel residuo benzoico.

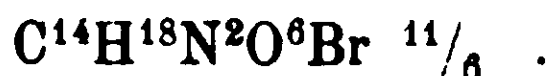
Questo del resto viene confermato dal fatto che nello sdoppiamento di tutti questi composti si può ripristinare l'aldeide benzoica non bromurata.

Lo stesso confronto fra le due serie di composti pare accennare che il metile, nei derivati dell'etere acetilacetico, abbia una qualche influenza o funzione nella bromurazione di questi composti, ma non si può dire fino ad ora di quale natura sia quest'influenza o se l' idrogeno dell' acido bromidrico che sempre si sviluppa sia l'idrogeno del metile.

Confrontando fra di loro i diversi composti bromurati come sono disposti nel quadro, si vede che i composti bibromurati che nascono in prima reazione si decompongono in due modi differenti.

Nei composti fra 39-41 $^0/_0$ di carbonio abbiamo eliminazione di bromo e sostituzione di quasi lo stesso peso di ossigeno.

L' analisi del composto finale *c*) corrisponde quasi esattamente alla proporzione atomica :

$$C^{14}H^{18}N^2O^6Br\ ^{11}/_6\ .$$

Nei composti da 48-50 $^0/_0$ di carbonio ottenuti per mezzo dell' alcool, visto il notevole aumento di carbonio deve entrare un ossietile e prodursi poi la stessa successiva sostituzione del bromo coll'ossigeno.

Delle analisi sovra riportate corrisponde con molta approssimazione :

l'analisi	*d*)	alla proporzione atomica	$C^{14}H^{14}(OC^2H^5)N^2O^3Br$
"	*e*)	" " "	$C^{14}H^{14}(OC^2H^5)N^2O^4Br\ ^4/_5$
"	*f*)	" " "	$C^{14}H^{14}(OC^2H^5)N^2O^5Br\ ^3/_5$
"	*g*)	" " "	$C^{14}H^{14}(OC^2H^5)N^2O^6Br\ ^1/_2$

Queste proporzioni atomiche naturalmente non possono corrispondere a vere formole, ma devono mettere in evidenza soltanto la successiva ossidazione.

I composti ottenuti non sono solubili negli alcali e non si comportano perciò come composti ossidrilati o carbossilati. Pare che si tratti piuttosto di condensazioni più complicate di composti bromurati con composti ossigenati, nei quali l' ossigeno serve di legame fra i differenti componenti.

Ulteriori studi devono dimostrare di quale natura siano questi composti più complicati.

6) *Derivati dell'aldeide cinnamica.*

Poliuree cinnamiche.

Anche ad ureidi cinnamiche è stato soltanto accennato nell'antica memoria di Ugo Schiff.

Il loro esame più particolareggiato, se non aveva importanza per lo studio della mia reazione, aveva però un certo interesse, inquantochè composti amidati entrano facilmente nei doppi legami

dei composti cinnamici. Per questo m'accinsi al loro studio, di cui riferisco ora alcuni risultati.

I composti ai quali dà origine quest'aldeide coll'urea sono almeno quattro, e sono tutte sostanze poco o punto cristalline, quasi niente solubili nei solventi ordinari e che quindi si purificano difficilmente.

I composti che si ottengono, appena formati, sono un po' solubili nell'acqua e nell'alcool acquoso, tantochè una parte si trova sempre sciolta nei liquidi madre.

Ho operato tanto in soluzione acquosa che alcoolica, in soluzioni diluite e concentrate, con eccesso e con difetto di urea ed anche a temperature diverse; ma per quanto varie fossero le condizioni, i risultati furono poco diversi da quelli che Ugo Schiff ha trovato per altre aldeidi prive di catena laterale non satura.

Un solo composto, mi pare d'aver ottenuto, in cui è impiegata la catena laterale dell'aldeide. Questo composto, di cui tratterò in una nota a parte, non sembra più un'ureide, cristallizza in piccoli aghi fusibili verso 220^0, e si ottiene per lunga ebollizione di un eccesso di aldeide cinnamica con urea o con un'ureide cinnamica.

Trattando in soluzione concentrata acquosa, un eccesso di urea con aldeide cinnamica, e sbattendo la soluzione per qualche tempo, si depone dopo non molto, un composto bianco di aspetto cristallino.

Tale composto, raccolto e lavato prima con acqua e, dopo asciugato, lavato ancora con etere, si presenta in forma di una polvere bianca cristallina che fonde scomponendosi a 171-172^0.

All'analisi diede i seguenti risultati:

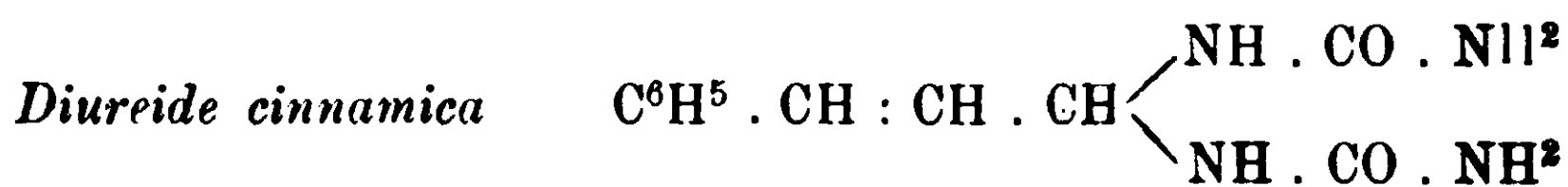
Gr. 0,2226 fornirono CO^2 gr. 4595 H^2O gr. 0,1274.

Gr. 0,1821 „ N secco cc. 36 a 17^0 e 756 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{11}H^{14}N^4O^2$
C	56,29	56,41
H	6,35	5,98
N	23,45	23,93

Questi valori corrispondono esattamente alla formola della

Diureide cinnamica $C^6H^5 . CH : CH . CH \begin{cases} NH . CO . NH^2 \\ NH . CO . NH^2 \end{cases}$

Nella stessa reazione, oltre alla diureide cinnamica, si forma un'altra combinazione dell'urea coll'aldeide, composto meno ricco di urea. Esso si forma dopo essersi depositata la diureide, e lo separai da questa meccanicamente. È meno bianco e di aspetto meno cristallino della diureide e fonde scomponendosi verso 182-184°.

Si ottiene questo stesso composto esclusivamente, operando nello stesse condizioni ma in soluzione alcoolica.

Questa sostanza dopo essere stata lavata ripetutamente coll'acqua coll'alcool e finalmente coll'etere per asportare l'urea e l'aldeide rimaste inalterate, diede all'analisi i seguenti risultati:

I. gr. 0,2646 fornirono CO^2 gr. 0,6143 H^2O gr. 0,1540.

II. gr. 0,2737 „ CO^3 gr. 0,6418 H^2O gr. 0,1534.

III. gr. 0,3166 ottenuta da soluzione acquosa diedero N secco cc. 49,9 a 14°,5 e 755 mm.

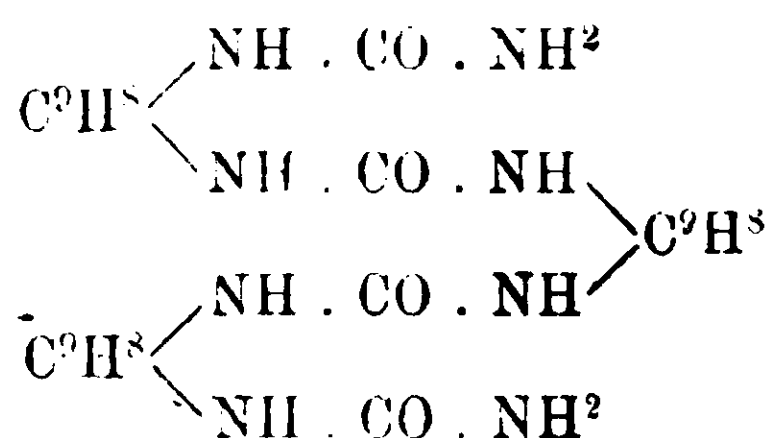
IV. gr. 0,2415 ottenuta da soluzione alcoolica fornirono N secco cc. 38,8 a 17° e 756mm,5.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$C^{31}H^{34}N^8O^4$
C	63,32	63,95	—	—	63,91
H	6,46	6,23	—	—	5,84
N	—	—	18,67	19,07	19,24

Questi risultati portano alla formola della

Tetraureide tricinnamica

$$\begin{matrix} C^9H^8\left\langle\begin{matrix} NH\ .\ CO\ .\ NH^2 \\ NH\ .\ CO\ .\ NH \end{matrix}\right. & \\ & \rangle C^9H^8 \\ C^9H^8\left\langle\begin{matrix} NH\ .\ CO\ .\ NH \\ NH\ .\ CO\ .\ NH^2 \end{matrix}\right. & \end{matrix}$$

Il composto può essere considerato come risultante da due molecole di diureide cinnamica concatenate per mezzo di un terzo residuo cinnamico sotto l'azione disidratante dell'alcool medesimo.

I due composti si decompongono lentamente nell'ebollizione coll'acqua e coll'alcool, più rapidamente cogli acidi minerali allungati e caldi, svolgendosi aldeide cinnamica e liberandosi urea.

Si manifesta una decomposizione rapida se, posti in sospensione in acqua fredda, vi si fa arrivare una corrente di gas nitroso.

Una ureide cinnamica fusibile a 212^0 e differente dalle due ora descritte fu ancora ottenuta tenendo l' aldeide cinnamica più a lungo e a temperatura media, in contatto di un eccesso di soluzione acquosa allungata di urea. Questo composto non fu dettagliatamente studiato.

Se d' altra parte si fa digerire un eccesso di aldeide cinnamica con una soluzione acquosa concentrata di urea per un'ora a 60-70^0, si ottiene per raffreddamento un'ureide cinnamica di color rossiccio che forma croste di aspetto porcellanaceo e fusibili verso 115-116^0.

Si depone prima una parte della tetraureide descritta fusibile a 188-184^0.

L'ureide fusibile verso 115-116^0, analizzata, diede i seguenti risultati:

Gr. 0,3364 fornirono N secco cc. 44,9 a 18^0 e 761^{mm},5.

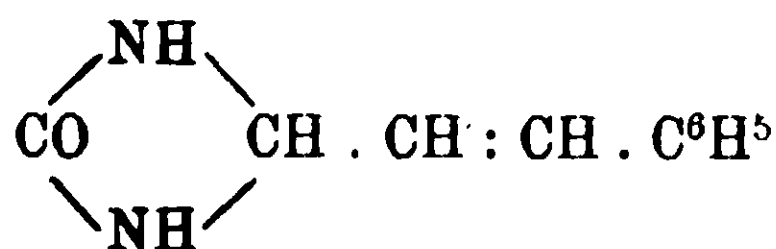
Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{10}N^2O$
N	15,75	16,09

Questo risultato porta alla formola della

Monoureide cinnamica

probabilmente colla struttura:

$$CO\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CH . CH : CH . C^6H^5$$

Questa monoureide bollita con alcool lo colora in giallo, e lascia come residuo della tetraureide tricinnamica; l'alcool distillato lascia come residuo dell'aldeide cinnamica.

Tutte queste ureidi si comportano del resto come le altre ureidi condensate, con questa sola differenza, che in sospensione nell' etere, assorbono del bromo, ciò che prova nel tempo stesso, che i doppi legami dei residui cinnamici non hanno preso parte alla reazione.

Etere cinnamuramidocrotonico.

Tutte le ureidi cinnamiche sopramenzionate si comportano nello stesso modo quando si fanno bollire per due a tre ore a ricadere con un eccesso di etere acetilacetico e un po' d'alcool. Si separa dell'urea, la quale agisce per sè coll'etere acetilacetico, sino a che è raggiunta la proporzione di molecole eguali tra urea, aldeide cinnamica ed etere acetilacetico, i quali agiscono poi a seconda dell'equazione:

$$\underset{\text{urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{ald. cinnam}}{C^9H^8O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O = C^{16}H^{18}N^2O^3$$

Si ottengono così delle masse cristalline che fatte cristallizzare dall'alcool danno degli aghi fini bianchi fusibili a 243-244°. I risultati analitici di questo composto portano alla formola sopra indicata.

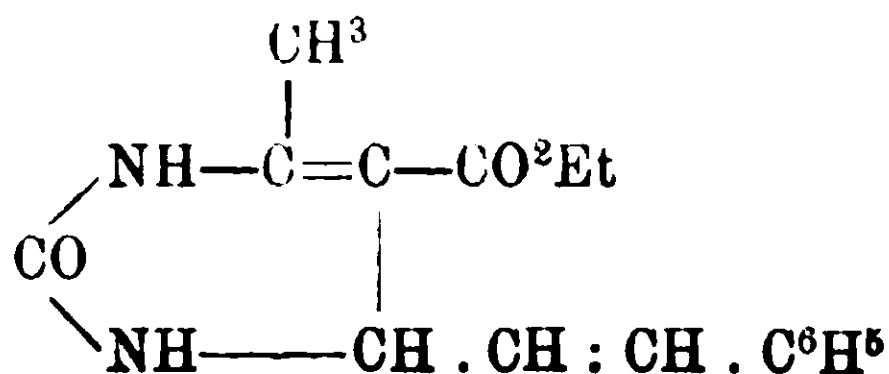
Ecco i risultati delle analisi:

I. gr. 0,2270 diedero CO^2 gr. 0,5540 H^2O gr. 0,1423.
II. gr. 0,2345 „ CO^2 gr. 0,5720 H^2O gr. 0,1425.
III. gr. 0,1890 „ N secco cc. 15,2 a 16° e 757 mm.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato			calcolato per la formola
	I.	II.	III.	$C^{16}H^{18}N^2O^3$
C	66,55	66,53	—	67,13
H	6,96	6,75	—	6,29
N	—	—	9,50	9,79

Questo etere si ottiene pure, come si è dimostrato per le altre aldeidi, mettendo direttamente a ricadere delle quantità equimolecolari di urea, aldeide cinnamina ed etere acetilacetico sciolti in poco alcool assoluto.

A questo composto si potrà dare una formola analoga di costituzione cioè:

Anche l' etere cinnamuramidocrotonico reagisce col bromo, anzi con una quantità maggiore di questo stante la presenza della catena non satura dell'aldeide cinnamica. Posto nelle stesse condizioni dell' etere benzuramido crotonico reagisce nello stesso modo sviluppando acido bromidrico e producendo composti bromurati gialli solubilissimi in alcool ed etere e insolubili nell'acqua.

Per la grande difficoltà di ottenere uu composto unico e stabile, rinunciai a studiare profondamente la reazione. Però ho potuto almeno constatare la perfetta analogia nell' andamento della bromurazione.

I composti bromurati ottenuti si comportano pure come quelli ottenuti per azione del bromo sull'etere benzuramidocrotonico.

Etere benzilidendiidrocollidindicarbonico.

Facendo bollire la tetraureide tricinnamica con etere acetilacetico e poco alcool assoluto, oltre al composto già descritto, cioè all' etere cinnamuramidocrotonico fus. a 243-244^0 si ottiene, come prodotto secondario, una piccola quantità di etere benzilidendiidrocollidindicarbonico fusibile a 151-152^0 che cristallizza dall' alcool in prismi giallicci e trasparenti.

Sarà forse un isomero di quello ottenuto da Epstein [1] da aldeide cinnamica, etere acetilacetico e ammoniaca alcoolica. Di tale composto l' autore non dà forma cristallina e dà per punto di fusione 148^0.

Il mio composto diede i seguenti risultati analitici :

Gr. 0,2203 fornirono CO^2 gr. 0,5728 H^2O gr. 0,1475.

Gr. 0,2220 „ N secco cc. 7,7 a 12^0,5 e 751^{mm},5.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{21}H^{25}NO^4$
C	70,91	70,98
H	7,43	7,04
N	4,12	3,94

Il signor Dott. Carlo Riva, ha studiato cristallograficamente

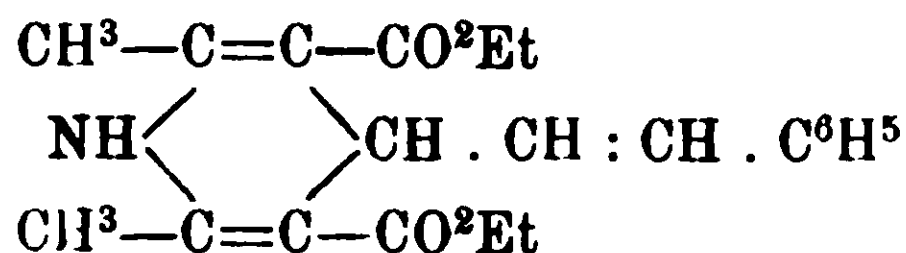
(1) Ann. d. Chem. 231.

questo etere, e gentilmente mi ha comunicati i risultati seguenti:
Sistema monoclino.

Costanti : $\beta = 72^0,39',27''$ 1,9270 : 1 : 2,5607

Forme : [100] , [101] , [001] , [$\bar{1}$01] , [011] , [110].

Se si ammette, come molto probabile, che la catena di carbonio dell' etere acetilacetico entri inalterata in questo composto, che i residui aldeidici come p. es. nell' etere benzalacetacetico si innestino nell' atomo di carbonio vicino all'etocarbossile, e che d'altra parte l'ammoniaca abbia ad entrare nell'atomo di carbonio più vicino al metile, risulta senz' altro come formola probabile di costituzione la seguente :

$$
\begin{array}{l}
CH^3-C=C-CO^2Et \\
NH\langle \qquad \rangle CH \,.\, CH : CH \,.\, C^6H^5 \\
CH^3-C=C-CO^2Et
\end{array}
$$

Trattai la piccola quantità di cui disponevo, pochi decigrammi, posta in soluzione alcoolica, coll' ipoazotide per ottenere l' etere benzilidencollidindicarbonico, che subito saponificai con potassa alcoolica.

Dopo aver saturata la soluzione con anidride carbonica e filtrato, acidificai con acido cloridrico concentrato e ottenni un cloridrato in aghi setacei gialli di aspetto e comportamento in tutto eguale a quello che Epstein ottenne coll' acido benzilidencollidindicarbonico.

Infatti come questo, il cloridrato del mio acido perde già all'aria l' acido cloridrico e diventa incoloro. Si scompone verso 120°. Si scioglie facilmente in acqua e per leggiero riscaldamento si scompone e lascia depositare un acido che cristallizza dall'alcool ordinariamente in prismi fusibili a 156°, ma talora cristallizza anche in aghi.

L' acido che Epstein ottiene nelle stesse condizione fonde a 218-219°.

Per la formazione dell' etere benzilidendiidrocollidindicarbonico nel mio caso è necessario ammettere la scomposizione completa della poliurea cinnamica e persino dell' urea, la quale fornisce la quantità richiesta di ammoniaca.

B. *Furfureidi e loro derivati.*

1) *Poliureidi furfuriche.*

Secondo un'altra comunicazione di Ugo Schiff il furfurolo agendo sull'urea non forma facilmente un'ureide paragonabile a quelle di altre aldeidi. L'aggiunta di poche goccio di acido cloridrico produce un corpo violetto che si condensa rapidamente in una massa cornea nera.

La produzione della sostanza violetta è stata raccomandata dallo atesso Schiff come reazione colorata dell'urea [1].

Per due vie sono riuscito ad ottenere una furfureide, e la formazione di questa fa prevedere la possibile formazione di altre.

Fondendo un eccesso di urea nel furfurolo e mantenendo la massa in fusione, si osserva che dopo un po' di tempo, tutto si rapprende in una massa solida vetrosa. Questa lavata prima con alcool e poi con acqua, diede una polvere giallastra che fonde a 168-169° colorandosi prima della fusione in color marrone.

Questa stessa ureide furfurica si ottiene facendo bollire a ricadere una soluzione molto concentrata di urea con furfurolo, e procurando che l'urea sia in eccesso e di iniziare la reazione con qualche goccia di etere acetilacetico. Si ottiene in questo modo un composto più bianco, ma che all'aria assume dopo poco un colore giallastro. Quest'ureide lavata prima con alcool caldo, nel quale è insolubile, e poi con acqua si presenta anch'essa come polvere che ha il punto di fusione 168-169°.

Quest'ureide mi diede i risultati seguenti analitici:
Gr. 0,3283 fornirono CO^2 gr. 0,5510 H^2O gr. 0,1515.
Gr. 0,3742 fornirono N secco cc. 75,7 a 10°,5 e 765^{mm},7.

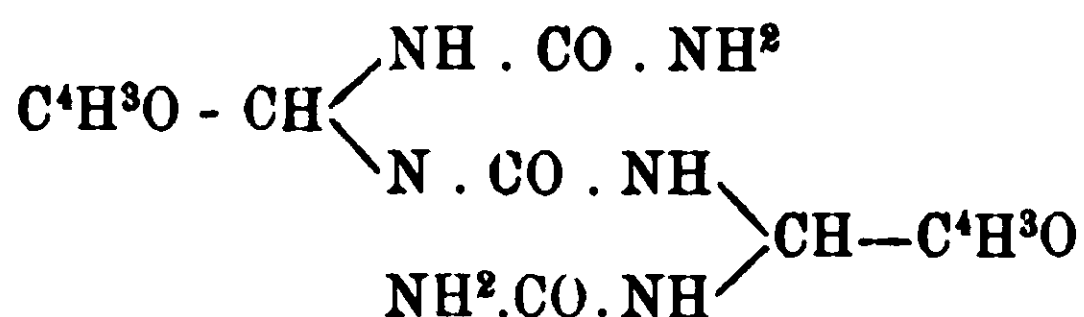
Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{13}H^{18}N^6O^5$
C	45,77	46,15
H	5,13	5,32
N	24,65	25,85

[1] Gazz. chim. VII, pag. 348 (1877).

Questi risultati conducono alla formola della

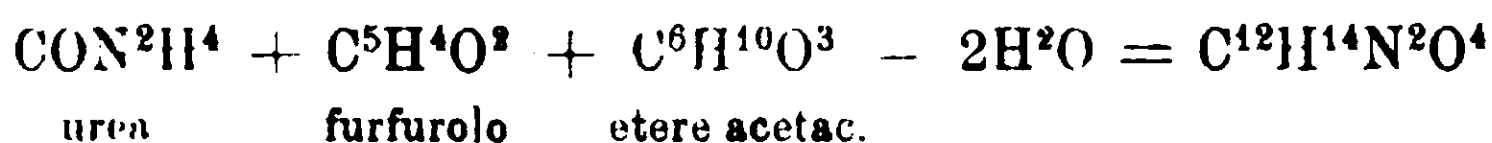
Triureide difurfurica

$$C^4H^3O - CH\left\langle\begin{array}{l}NH\,.\,CO\,.\,NH^2\\ N\,.\,CO\,.\,NH\diagdown\\ \qquad\qquad\qquad\ \ \rangle CH—C^4H^3O\\ NH^2.CO.NH\diagup\end{array}\right.$$

Per concentrazione dell'alcool di lavaggio della triureide difurfurica si deposita un'altra ureide in granelli pochissimo solubili in alcool, che fondono a 171-172^0, e di cui non credetti opportuno occuparmi stante la piccola quantità.

Anche la triureide difurfurica, come la maggior parte delle ureidi aldeidiche, è quasi insolubile nei solventi ordinari, e si scompone se si fa bollire con essi. Si scompone pure per l'azione degli acidi o degli alcali diluiti, e per l'azione d'una corrente di acido nitroso.

2) *Etere furfuramidocrotonico.*

Anche la triureide difurfurica, fatta bollire con etere acetilacetico, massime in presenza di poche goccie di acido cloridrico concentrato, si scompone dando urea, che con una parte dell' etere acetilacetico forma del β-uramidocrotonato etilico, mentre che i residui si uniscono ad altra parte dell' etere acetilacetico secondo le proporzioni date dall'equazione seguente :

$$\underset{\text{urea}}{CON^2H^4} + \underset{\text{furfurolo}}{C^5H^4O^2} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - 2H^2O = C^{12}H^{14}N^2O^4$$

Il composto cristallizza dall' alcool in prismi giallastri che fondono a 208-209^0. Talora cristallizza ancora in pagliette sottili.

A questo stesso composto si può arrivare, come al solito, facendo bollire per un paio d' ore a ricadere, una soluzione alcoolica di quantità equimolecolari dei tre costituenti.

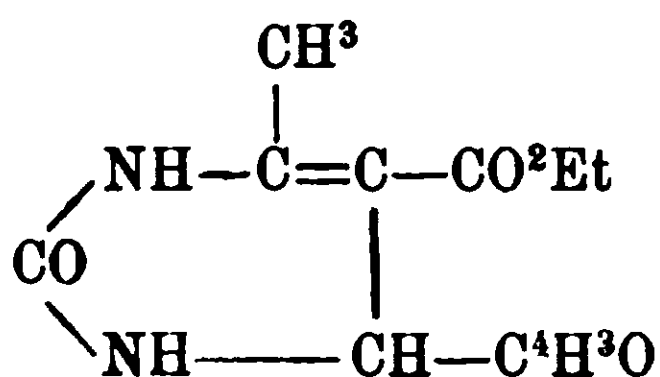
Le analisi dei prismi diedero i seguenti risultati :

Gr. 0,2635 fornirono CO^2 gr. 0,5544 H^2O gr. 0,1424.
Gr. 0,2955 „ N secco cc. 25,8 a 6^0,6 e 756 mm.

Da cui si calcola per 100 parti:

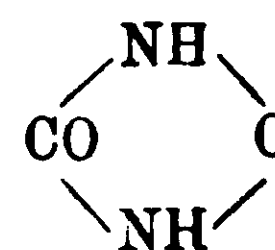
	trovato	calcolato per $C^{12}H^{14}N^2O^4$
C	57,38	57,60
H	6,00	5,60
N	10,63	11,20

All'etere furfuramidocrotonico, per analogia colle altre uramidi sopra descritte, spetta la formola di costituzione:

```
               CH³
               |
      ,NH—C=C—CO²Et
     /           |
CO               |
     \           |
      `NH———CH—C⁴H³O
```

Anche questo composto è stato studiato cristallograficamente dal signor Dott. Bartalini il quale mi ha comunicato i dati seguenti:

Sistema cristallino: *Triclino.*

$$\alpha = 76^0,9'$$
$$\beta = 80^0,41'$$
$$\gamma = 64^0,55'$$
$$a : b = 2,096 : 1 .$$

Non ci sono faccie per determinare $b : c$.

Forme osservate:

$$(100)\ ,\ (010)\ ,\ (001)\ ,\ (1\bar{1}0)\ .$$

C. *Aldeidureidi alifatiche.*

1) *Etere formuramidocrotonico.*

L' etere acetacetico agisce sulle ureidi delle aldeidi alifatiche, come su quelle delle aromatiche.

L'ureide dell'aldeide formica la metilenurea, $CO\begin{matrix}\diagup NH \diagdown \\ \diagdown NH \diagup\end{matrix}CH^2$ è l'u-

reide aldeidica più semplice di tutte e, non rinchiudendo essa nel residuo aldeidico alcuna catena più lunga di atomi di carbonio, essa è nel tempo stesso l'ureide aldeidica più stabile.

Nondimeno essa cede all'etere acetilacetico. Rinchiudendo i residui di aldeide e di urea a molecole eguali, la metilenurea si trova in condizioni del tutto normali per la detta reazione e si combina difatti con una molecola di etere acetilacetico.

Mettendo a ricadere per due o tre giorni, o meglio scaldando per 5-6 ore in tubo chiuso fra 120-125^0, della metilenurea sospesa in etere acetilacetico aggiunto di alcool assoluto, si ottiene in fine una polvere cristallina formata da piccoli aghi disposti a mammelloni, discretamente solubili in alcool dal quale si purificano.

I risultati delle analisi di questo composto sono i seguenti :

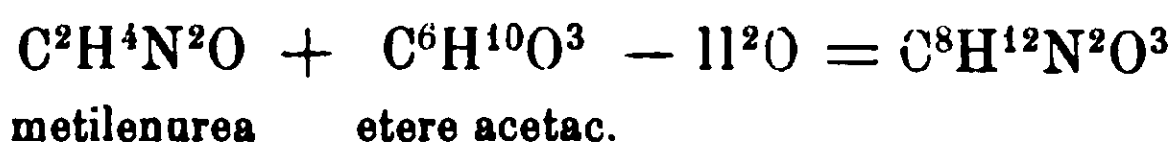
Gr. 0,2681 fornirono CO^2 gr. 0,5102 H^2O gr. 0,1584.

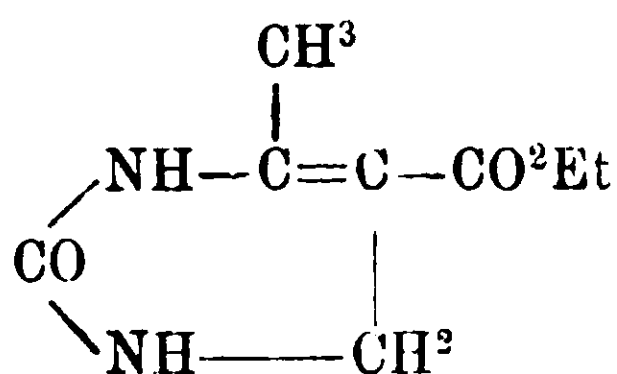
Gr. 0,1911 „ N secco cc. 25,3 a 21^0,5 e 757^{mm},5.

Da cui si calcola per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^8H^{12}N^2O^3$
C	51,90	52,17
H	6,55	6,52
N	15,36	15,21

Questi risultati conducono alla formola dell'etere formuramidocrotonico la quale corrisponde precisamente all'equazione seguente:

$$\underset{\text{metilenurea}}{C^2H^4N^2O} + \underset{\text{etere acetac.}}{C^6H^{10}O^3} - H^2O = C^8H^{12}N^2O^3$$

L'etere formuramidocrotonico fonde a 260-261^0 ed è, come tutte le uramidi, abbastanza stabile. Scaldato con acido solforico diluito svolge aldeide formica come la metilenura, riconoscibile e all'odore e col polisolfito di rosanilina col quale le aldeidi danno una bella colorazione violetta. Questo etere per altro si comporta in tutto come le altre uramidi aldeidiche per cui gli spetta una formola analoga, cioè :

```
              CH³
              |
      ╱NH—C=C—CO²Et
  CO            |
      ╲NH——CH²
```

2) *Etere aceturamidocrotonico.*

Scaldando sino a completa soluzione, gr. 13 di etere acetilacetico, gr. 5 di aldeide acetica e gr. 6 d'urea con 15 gr. di alcool assoluto, si deposita una polvere bianca cristallina, pochissimo solubile in alcool e niente negli altri solventi.

Questo composto dopo averlo lavato bene con alcool caldo, fonde a 184° scomponendosi.

L'acido nitroso scompone il composto quando questo viene sospeso in acqua; lo scompongono pure, mettendo in libertà l'aldeide acetica, gli alcali e specialmente gli acidi diluiti. Insomma il comportamento di questo composto è quello delle ureidi aldeidiche.

I risultati analitici condurrebbero ad un composto colla formola

$$C^{15}H^{32}N^{8}O^{5} ,$$

formato da urea, aldeide acetica ed etere acetilacetico, ma la cui costituzione non ho potuto peranco decifrare.

Nell'alcool madre di questo composto si trova una piccola quantità di una sostanza discretamente solubile in alcool e che da esso si depone in cristalli che fondono a 195-196°.

Quest'ultimo composto cristallino si ottiene invece esclusivamente e quantitativamente quando le tre sostanze sopra citate, si scaldano in proporzioni equimolecolari in tubo chiuso per due o tre ore da 95-100°. Il composto si purifica facilmente per cristallizzazioni dall'alcool diluito. È del resto anche solubile nell'acqua calda da cui cristallizza per raffreddamento.

I risultati delle analisi di questo composto sono i seguenti:

Gr. 0,3238 fornirono CO^2 gr. 0,6474 H^2O gr. 0,2110.

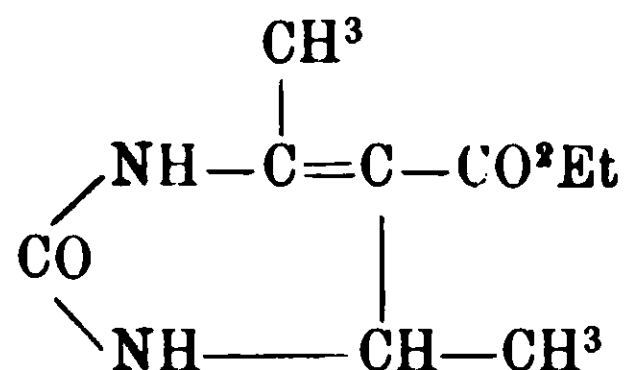
Gr. 0,2982 „ N secco cc. 35,6 a 11°,5 e 757mm,5.

Da cui si calcola per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^9H^{14}N^2O^3$
C	54,52	54,54
H	7,24	7,07
N	14,34	14,14

Questi risultati conducono por il derivato dell'acetaldeide, in

analogia ai derivati delle aldeidi aromatiche, alla formola dell' etere aceturamidocrotonico :

```
             CH3
             |
    /NH—C=C—CO2Et
  CO          |
    \NH———CH—CH3
```

Anche quest' uramide si deposita talora in aghi che rimanendo sotto l'alcool madre si trasformano in prismi.

Questi prismi vennero studiati cristallograficamente dal Dottor Carlo Riva il quale mi ha comunicato i risultati seguenti :

Sistema : Triclino.

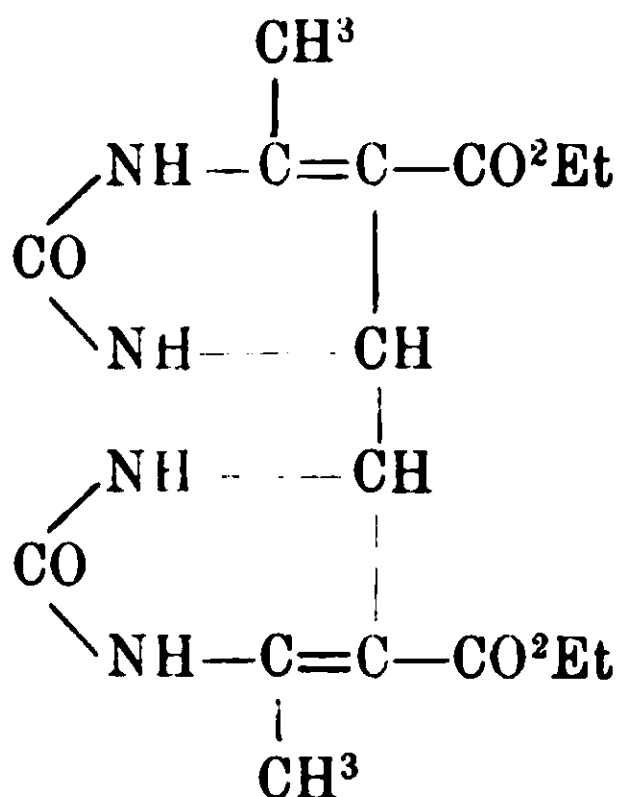
Costanti : $\alpha = 59^0, 4',58''$ 1,1561 : 1 : 0,9112
$\beta = 90^0,51', 2''$
$\gamma = 80^0,55''22''$

Forme : [100] , [001] , [010] , [011] , $[1\bar{1}0]$, $[\bar{1}01]$.

3) *Etere acetilendiuramidocrotonico.*

Come campione di una dialdeide servì quella che si trova più facilmente alla mano, il gliossal.

Una molecola di esso doveva legare due molecole di etere acetacetico e condurre al composto :

```
             CH3
             |
    /NH—C=C—CO2Et
  CO          |
    \NH———CH
              |
    /NH———CH
  CO          |
    \NH—C=C—CO2Et
             |
             CH3
```

Vista la facilità con la quale il gliossal entra nelle più svariate

reazioni, si hanno in questa reazione parecchi prodotti secondari variando anche di poco le condizioni nell'operazione.

Gr. 13 di etere acetilacetico, gr. 6 d'urea e 3 gr. di gliossal in 10 gr. d'alcool assoluto furono messi a ricadere per un paio d'ore. Il liquido si colora subito in rosso-scuro, e in due operazioni ottenni, dopo aver distillato l'alcool, una specie di sciroppo. Per raffreddamento e col lungo riposo si formano in esso dei cristalli bianchi lamellari prismatici, solubilissimi in tutti i solventi, specialmente nell'alcool. Questi cristalli dopo parecchie cristallizzazioni fondono a 139°.

All'analisi diedero i seguenti risultati:

Gr. 0,153 fornirono N secco cc. 24,5 a 20°,8 e 758 mm.

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{22}N^{4}O^{6}$
N %	15,62	15,30

Questo valore conduce alla formola dell'etere acetilendiuramido crotonico:

$$C^{16}H^{22}N^{4}O^{6} = \underset{\text{gliossal}}{C^{2}H^{2}O^{2}} + \underset{\text{urea}}{2(CON^{2}H^{4})} + \underset{\text{etere acetacet.}}{2(C^{6}H^{10}O^{3})} - 4H^{2}O$$

E per analogia colle altre uramidi, a questo nuovo composto si dovrà dare la formola di costituzione soprascritta.

Il Dott. Riva ha studiato cristallograficamente anche questo composto e mi comunicò i seguenti risultati:

Sistema monoclino.

Costanti: $\beta = 75°,42',19''$ 2,2723 : 1 : 1,2020.

Forme: [100] ; [210] ; [110] ; [102] ; [$\bar{1}$11].

Questo composto non è molto stabile e già col semplice riscaldamento della sua soluzione si scompone in parte.

Dei molti altri composti secondari ottenuti nella reazione col gliossal sono riuscito con molto lavoro a separarne due nei quali per altro non entra l'etere acetacetico. Uno di essi si deposita subito come polvere e talora in maggiore quantità cristallizza dal-

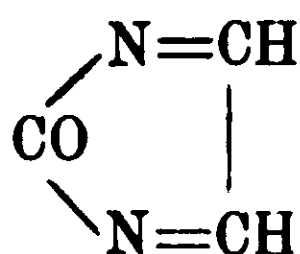
l'acqua in aghi infusibili. I valori analitici di quest'ureide conducono alla formola dell'acetilenurea di Ugo Schiff [1].

L' altro composto che si depone pure come polvere cristallina, dall'acqua calda cristallizza in aghi fus. a 152-154°.

I risultati analitici di questa sostanza conducono alla formola più semplice $C^3H^2N^2O$ la quale corrisponderebbe all'equazione:

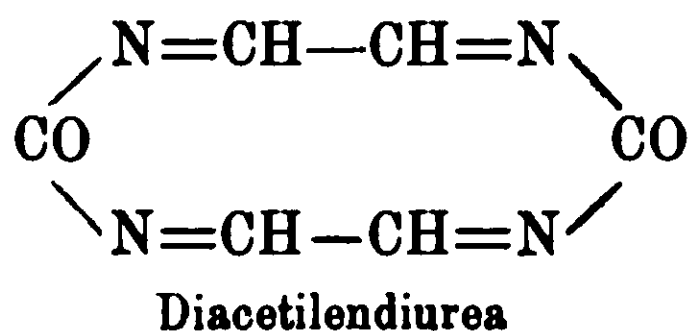
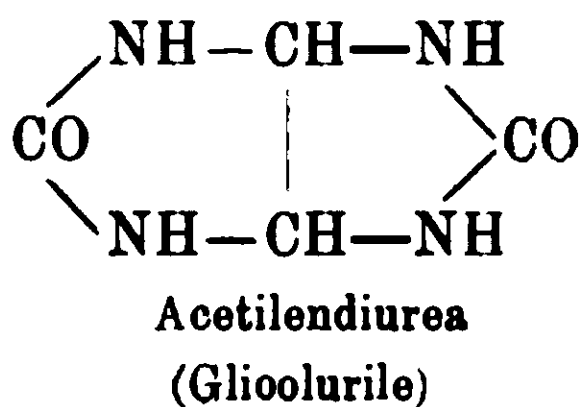
$$\underset{\text{gliossal}}{C^2H^2O^2} + \underset{\text{urea}}{CON^2H^4} - 2H^2O$$

Al composto si potrebbe assegnare la formola:

```
   ╱N=CH
CO      |
   ╲N=CH
```

oppure la formola doppia.

In quest'ultimo caso si avrebbe la seguente relazione fra questo composto e l'acetilenurea:

```
   ╱NH-CH—NH                  ╱N=CH—CH=N╲
CO      |    ╲CO           CO              CO
   ╲NH-CH—NH╱                 ╲N=CH-CH=N╱
```

Acetilendiurea (Glioolurile) — Diacetilendiurea

II. Derivati dell'etere ossalacetico.

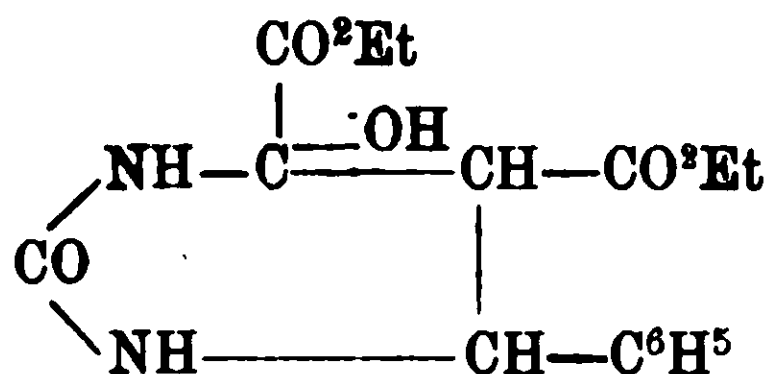
In ciò che precede ho studiato la reazione dell' etere acetilacetico sulle ureidi aldeidiche, facendovi entrare aldeidi di funzione varia, allo scopo di dare a tale reazione il carattere di uniformità e generalità.

Per darle un carattere molto più comprensivo ed esteso, importava di variare nella funzione dell'etere ed a quest'uopo mi sono rivolto all'etere ossalacetico, il quale, contenendo un gruppo acido al posto del metile dell' etere acetilacetico, prometteva maggiore varietà nelle reazioni. Se anche l'etere ossalacetico agisce in modo

[1] Gazz. chim. VII, p. 351 (1877).

analogo all'etere acetacetico, esso condusse nondimeno a combinazioni ed osservazioni particolari che forse possono portare maggior luce sul carattere della reazione.

1) *Benzuramidomalato dietilico.*

```
              CO2Et
               |
               |  :OH
        NH—C———————CH—CO2Et
       /                 |
  CO                     |
       \                 |
        NH———————————CH—C6H5
```

Lasciando a sè per parecchio tempo gr. 16 di etere ossalacetico, gr. 10,6 di aldeide benzoica e gr. 6 d' urea sciolti in gr. 10 di alcool assoluto, la soluzione depone in fine una sostanza solida, insolubile in acqua e poco in etere, ma che cristallizza dall'alcool in aghi setacei bianchi, fusibili a 183^0 con scomposizione parziale. Un'altra sostanza sciropposa giallo-verde solubilissima in etere rimane nell'alcool madre (V. Benzuramidofumarato dietilico).

A questo risultato si può arrivare più rapidamente, riscaldando la soluzione alcoolica più allungata a ricadere per un' ora o poco più e quindi lasciando il tutto a sè per qualche giorno, affinchè la parte solida si deponga.

Scaldando più a lungo o in soluzione più concentrata si arrischia di trasformare tutta la sostanza solida in quella sciropposa. Questa già colla semplice ebollizione in alcool sviluppa odore di aldeide benzoica:

I risultati analitici del composto fusibile a 183^0 sono i seguenti:

I. gr. 0,2362 diedero CO^2 gr. 0,4894 H^2O gr. 0,1275.
II. gr. 0,2714 „ CO^2 gr. 0,5661 H^2O gr. 0,1508.
III. gr. 0,2811 „ N secco cc. 20,8 a 19^0 e 762 mm.
IV. gr. 0,2271 „ N secco cc. 16,7 a 22^0 e 756 mm.

Da cui si calcola per 100 parti :

	trovato				calcolato per $C^{16}H^{20}N^2O^6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	56,51	56,88	—	—	57,14
H	5,99	6,17	—	—	5,95
N	—	—	8,71	8,50	8,33

La formola a cui conducono questi risultati è data dall'equazione seguente:

$$CON^2H^4 + C^7H^6O + C^8H^{12}O^5 = H^2O + C^{16}H^{20}N^2O^6$$

urea ald benzoica etere ossalac.

Questo composto si mantiene inalterato anche se scaldato per qualche ora a 100°. Portato a fusione una parte si scompone e si mette in libertà benzaldeide, la maggior parte però rimane inalterata.

È insolubile nei carbonati alcalini freddi, ma vi si scioglie a caldo.

È invece solubilissimo nella potassa o soda caustica diluitissima, tramandando già a freddo odore di benzaldeide; se si riscalda una di queste soluzioni si ha scomposizione profonda del composto. Perciò dalla soluzione potassica non si può più riottenere il composto inalterato, nè per azione di anidride carbonica nè per quella di acido cloridrico.

Ottengonsi invece altri composti che si trovano descritti nei capitoli seguenti.

Questo etere, sospeso nel solfuro di carbonio e trattato anche per più giorni con bromo sciolto nello stesso solfuro, rimane inalterato.

2) *Benzodiuramidodimalato tetraetilico.*

```
                                  CH² -CO²Et
                                   |
              NH . CO . NH—C—CO²Et
             /                         \
C⁶H⁵—CH                                  >O
             \                         /
              NH . CO . NH—C—CO²Et
                                   |
                                  CH²—CO²Et
```

Sciogliendo l'etere benzuramidomalico sopra descritto nella quantità strettamente necessaria di alcali caustico, la soluzione si colora in giallo e si sviluppa un leggiero odore di benzaldeide. Se poi questa soluzione si sottopone all'azione dell'anidride carbonica dopo poco tempo si depone un composto cristallino solubilissimo in alcool da cui cristallizza in prismi fusibili a 157-156°.

Questi cristalli diedero i seguenti risultati analitici:

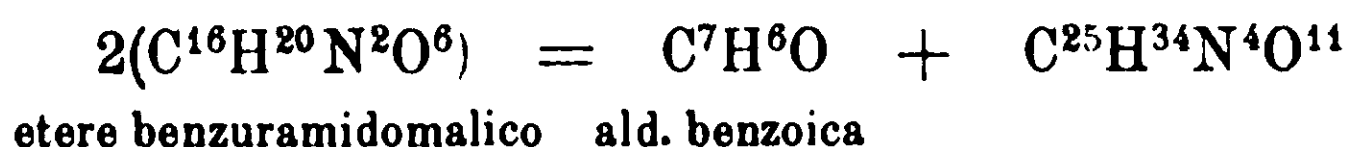
Gr. 0,1608 fornirono CO^2 gr. 0,313 H^2O gr. 0,0884.

Da cui si ricava per 100 parti:

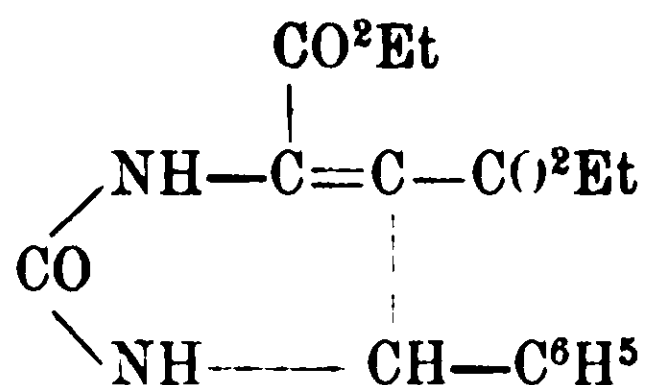
	trovato	calcolato per $C^{25}H^{34}N^4O^{11}$
C	53,08	53,00
H	6,10	6,00

La formola a cui portano questi risultati, confrontata con quella dell'etere da cui deriva, corrisponde all'equazione seguente:

$$2(C^{16}H^{20}N^2O^6) = C^7H^6O + C^{25}H^{34}N^4O^{11}$$

etere benzuramidomalico ald. benzoica

Questo composto è insolubile nei carbonati alcalini e si scioglie invece facilmente nella potassa allungata e fredda. Questa soluzione acidificata lascia deporre lo stesso composto che si ottiene saponificando l' etere benzuramidomalico (V. Benzuramidofumarato monoetilico).

3) *Benzuramidofumarato dietilico.*

```
               CO²Et
                 |
   ,NH—C=C—CO²Et
  /          |
CO           |
  \          |
   `NH——  CH—C⁶H⁵
```

Questo etere si trova nella sostanza gialla sciropposa e solubile nell' etere che accompagna il benzuramidomalato dietilico, e se ne separa nel modo seguente:

La massa si scioglie agitando nella più piccola quantità di soluzione potassica fredda al 10 % e subito dopo si satura la potassa coll'anidride carbonica. In tal modo si depone sulle prime una sostanza resinosa che si separa per filtrazione [1]. Dal filtrato lasciato

[1] In questa sostanza ho potuto separare due acidi di cui uno cristallizza dall'alcool in lamine micacee e l'altro in ciuffi di aghi. Il primo per riscaldamento incomincia a colorarsi in rosso verso 230°, aumenta in seguito d'intensità fino al

a sè per 24 ore si ottengono prismi giallicci i quali cristallizzati dall' alcool si presentano in forma di cristalli prismatici bianchi fusibili a 176-177°. Dal rimanente liquido potassico, precipitando frazionatamente con acido cloridrico, si ottengono dalle prime porzioni nuove quantità di quest'etere, in ultimo si ottiene esclusivamente benzuramidofumarato monoetilico.

I risultati delle analisi dei cristalli prismatici sono i seguenti :

Gr. 0,2365 danno CO^2 gr. 0,5216 H^2O gr. 0,1215.

Gr. C,2136 „ N secco cc. 16,3 a 24° e 752 mm.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{16}H^{18}N^2O^5$
C	60.14	60,38
H	5,70	5,66
N	8,71	8,80

Questi risultati conducono alla formola $C^{16}H^{20}N^2O^6$ corrispondente a quella dell'etere benzuramidomalico meno una molecola d'acqua.

Questo composto è insolubile negli acidi a freddo e uei carbonati alcalini, ma si scioglie subito e a freddo nella potassa allungata.

Se questa non è in eccesso la sostanza può essere riprecipitata quasi tutta inalterata per azione di anidride carbonica ed anche per aggiunta di acido cloridrico. Ordinariamente invece per l' aggiunta di quest' acido alla soluzione potassica si precipitano due benzuramidofumarati monoetilici i quali cristallizzano dall' alcool l'uno in aghi e l'altro in prismi.

Quando da una soluzione potassica si riprecipita l'etere dietilico per mezzo dell'anidride carbonica, la maggior parte di esso si deposita in forma di polvere cristallina la quale fatta cristallizzare dall' alcool dà dei prismi che non fondono più a 176-177° ma a 179-179°,5 ; nel liquido filtrato acquoso invece si deposita dopo qualche tempo dei piccoli aghi che fondono a 175-176°.

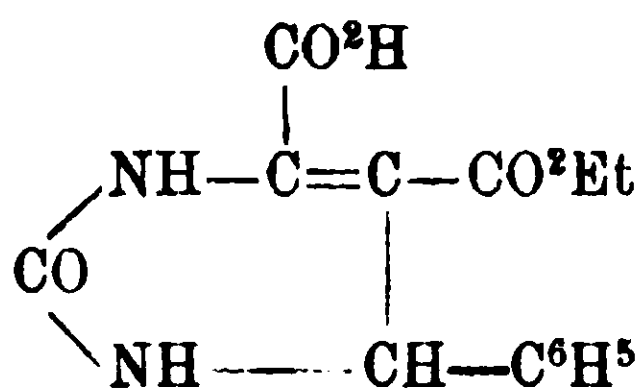
rosso-scuro scomponendosi completamente verso i 244°. Il sccondo invece non fonde neppure a 295° e solo verso i 280° incomincia a colorarsi in bruno. Tutti e due poi questi acidi dalle loro soluzioni potassiche non riprecipitano più inalteterati, ma per azione d' un acido tutti o due lasciano deporre del benzuramido fumarato monoetilico.

Potrebbe darsi che questa nuova forma cristallina di quest'etere e il punto di fusione stessero ad indicare un etere isomero di quello prismatico fusibile a 179°, nei quali si sarebbe scisso l'etere prismatico fus. a 176-177°

L'etere fusibile a 176-177° venne studiato cristallograficamente dal signor Dott. Carlo Riva, il quale mi comunicò i dati seguenti:

Sistema rombico con emiedria sfenoedrica.

Costanti : 0,8451 : 1 : 0,4607
Forme : [110] [101] [011] × [111] × [121].

4) *Benzuramidofumarato monoetilico.*

Quando la soluzione potassica fredda di uno qualunque dei tre eteri sopra descritti si acidifica con acido cloridrico, si ottiene o subito o talora dopo qualche tempo un deposito cristallino bianco che cristallizza dall'alcool in prismi. Questi ingialliscono verso 220° e verso i 232° si scompongono svolgendo dei gas.

Questo composto è un etere-acido monobasico solubilissimo nei carbonati alcalini; da queste soluzioni viene riprecipitato inalterato coll'aggiunta di un acido. minerale. L'acido acetico non lo fa precipitare. È pure solubile in acqua calda dalla quale cristallizza per raffreddamento.

Questi prismi fornirono i seguenti risultati analitici:

I. gr. 0,1997 fornirono CO^2 gr. 0,4254 H^2O gr. 0,0894.
II. gr. 0,2124 „ CO^2 gr. 0,448 H^2O gr. 0,0974.
III. gr. 0,2524 „ N secco cc. 20,5 a 24°,5 e 758 mm.

Da cui si calcola per 100 parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{15}H^{14}N^2O^5$
C	58,09	57,52	—	57,93
H	4,97	5,09	—	4,82
N	—	—	9,34	9,65

La soluzione del sale sodico di questo etere precipita colle soluzioni di molti sali metallici formando dei composti per la maggior parte solubili. Sono solubilissimi i sali alcalini e quelli di bario e di calcio, meno quelli degli altri metalli. Si depongono subito cristallini i sali di rame e di argento.

Analizzato quest'ultimo diede i seguenti risultati:

Gr. 0,8302 diedero gr. 0,2209 di argento metallico.

Da cui si ricava per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{13}N^{2}O^{5}Ag$
Ag	26,61	26,74

Questo sale a 160° incomincia ad ingiallire poi annerisce e verso i 217° fonde scomponendosi.

Il sale di rame è costituito da cristalli verdi.

Il sale d'argento sospeso in poco etere ed agitato in bottiglia chiusa e a leggiero calore colla quantità necessaria di joduro di etile, fornisce il benzuramidofumarato dietilico sopradescritto.

Trattando invece lo stesso sale d'argento colla quantità equimolecolare di joduro di metile, si ottiene il benzuramidofumarato etilmetilico, che cristallizza dall'alcool in aghi riuniti a mammellone bianchissimi. Questi aghi incominciano a dare segno di fusione verso i 187° ma non fondono mai completamente neppure a 200°.

L'etere monoetilico, sospeso nel solfuro di carbonio e trattato con una molecola di bromo sciolto nello stesso solvente, non subisce alterazione neppure dopo più giorni di contatto.

Quando il benzuramidofumarato monoetilico scomponibile a 231-232° si depone da una soluzione concentrata e calda, può cristallizzare in parte anche in ciuffi di aghi. Questa varietà aghiforme si può con certe precauzioni, mantenere anche per parecchie cristallizzazioni nonostante che una piccola parte di essa si trasformi continuamente nella forma prismatica più stabile. Con un riscaldamento brusco di questi aghi anche se sospesi in poco alcool, si può ottenere la completa e subitanea trasformazione dei medesimi in piccoli prismi.

Analizzata questa varietà aghiforme fornì i seguenti risultati:

Gr. 0,2044 diedero CO^2 gr. 0,4308 H^2O gr. 0,0914.

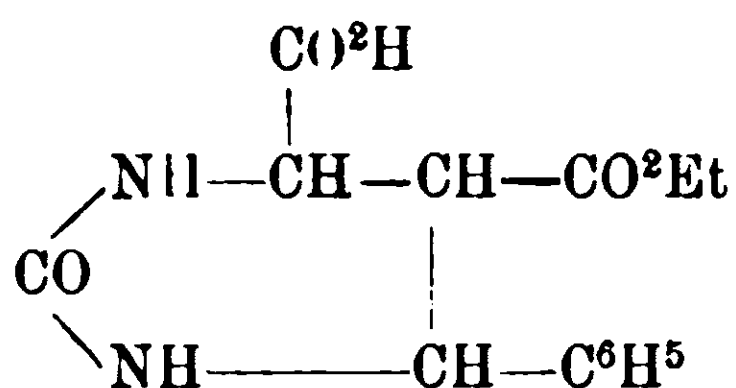
Gr. 0,1943 „ N secco cc. 14,8 a 9° e 759 mm.

Da cui si ricava per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{14}H^{14}N^{2}O^{5}$
C	57,48	57,93
H	4,96	4,87
N	9,25	9,65

Questi aghi riscaldati incominciano pure a colorarsi verso i 220°, ma non si scompongono che fra 239-240°.

Questa varietà di acido è meno solubile della varietà prismatica tantochè si deposita per primo come polvere cristallina ogni qualvolta si ottiene per saponificazione dell' etere benzuramidofumarico scomponibile a 176-177°. Dal liquido acido madre invece cristallizzano col riposo esclusivamente dei prismetti.

5) *Benzuramidosuccinato monoetilico.*

Gr. 5 di benzuramidofumarato monoetilico sciolti in soluzione acquosa e diluita di carbonato sodico furono trattati con amalgama di sodio al 4 % facendo nel tempo stesso passare dell'acido carbonico per impedire l'azione decomponente dell'idrato sodico.

Nonostante non potei evitare la scomposizione di una piccola parte del composto come si avvertiva da un leggiero odore di aldeide benzoica. Ad azione compiuta filtrai ed acidificai con acido cloridrico. Ottenni in questo modo un deposito polverulento che cristallizza dall'alcool in aghi riuniti fusibili a 224-225°.

All'analisi diedero i seguenti risultati :

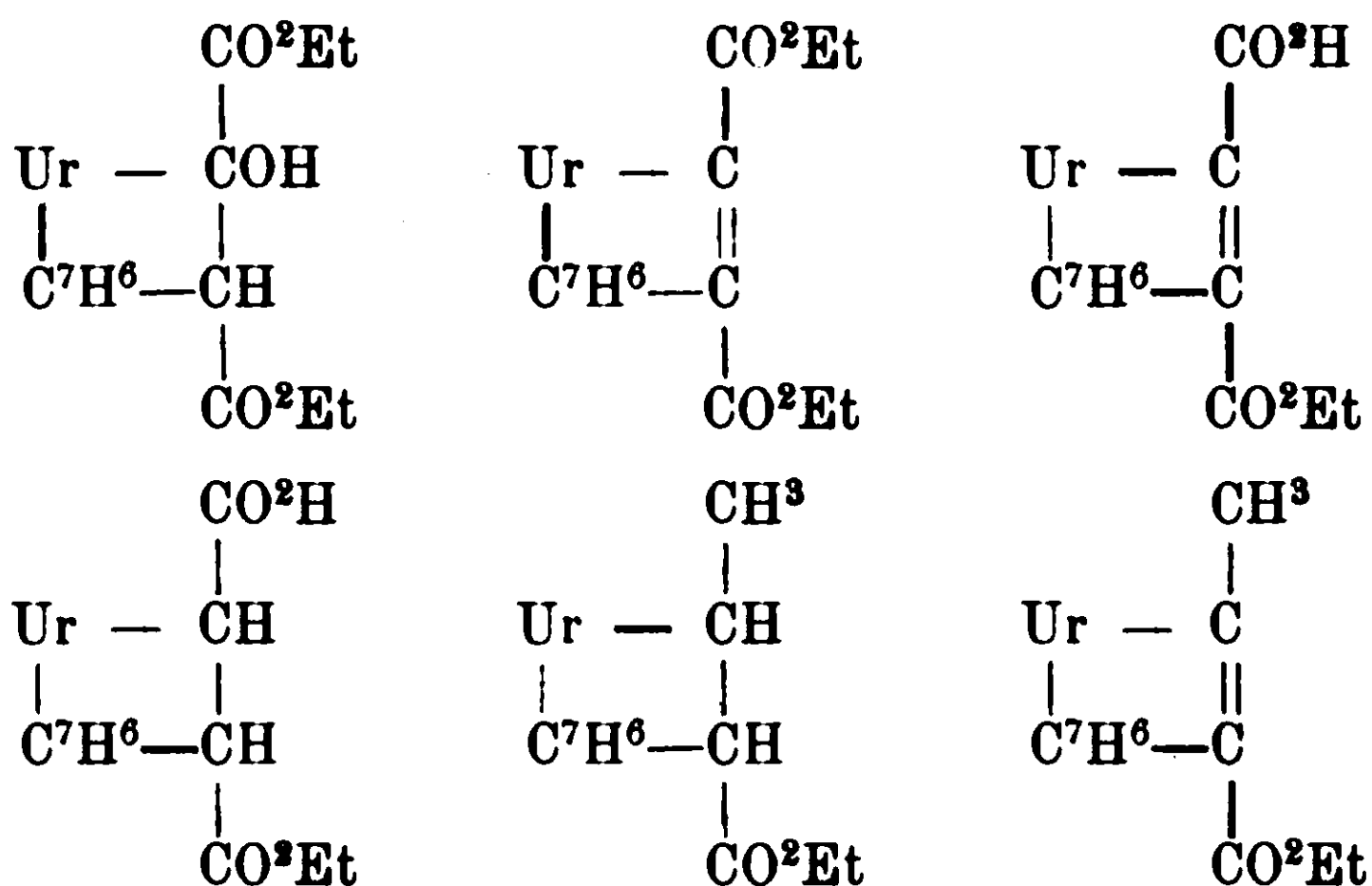
Gr. 0,2316 fornirono CO^2 gr. 0,4858 H^2O gr. 0,1188.

Da cui si calcola per 100 parti :

	zrovato	calcolato per $C^{14}H^{16}N^{2}O^{5}$
C	57,27	57,53
H	5,69	5,48

Questo etere-acido si scioglie facilmente nei carbonati alcalini e queste soluzioni acidificate con acido cloridrico riprecipitano il composto inalterato. È in tutti i solventi ordinari molto più solubile del benzuramidofumarato monoetilico da cui deriva.

Questo benzuramidosuccinato monoetilico sospeso nel solfuro di carbonio secco non è attaccato dal bromo.

Riassumendo i derivati testè descritti dell' etere ossalacetico e dell' etere acetilacetico e rappresentando con *Ur* il residuo bivalente $CO(NH—)^2$ dell' urea, si vede tanto meglio che questi composti stanno fra di loro come gli eteri mono- e di- alcoolici degli acidi malico, fumarico, succinico, butirrico e crotonico.

Ma questi composti si allontanano dagli acidi bibasici nominati in ciò che l'etocarbossile proveniente dalla parte acetica dell'etere ossalacetico non si presta alla saponicazione, alla quale cede soltanto l'etocarbossile proveniente dalla parte ossalica.

Vista la facilità colla quale avvengono migrazioni nei legami e nei costituenti dei derivati dell' etere acetacetico, si potrebbe mettere in dubbio, se tutti i composti avanti descritti rinchiudano ancora inalterato il gruppo $(CO^2—C^2H^5)$ proveniente dall' etere acetilacetico, ma sino ad ora non possediamo nessuna base sperimentale che permetta di spiegare questo singolare comportamento. È poi degno di essere particolarmente notato che i relativi composti benzuramidofumarici non permettono l' addizione di bromo.

III. Ureidi benzoiche di acetoni e dell'etere etilacetacetico.

Gli acetoni trattati coll'urea e aldeide benzoica nelle condizioni avanti citate reagiscono molto più difficilmente, ed anche stimolando la reazione con qualche goccia di acido cloridrico concentrato, si ottengono composti affatto diversi, i quali in generale tengono ancora molto delle poliuree aldeidiche.

Talora l'ossigeno chetonico non si elimina sotto forma di acqua come avveniva per l'etere acetilacetico.

Cogli acetoni nelle condizioni anzidette, si formano delle poliuree aldeidiche riunite per mezzo di una o di due molecole di acetone, composti per lo più facilmente decomponibili.

Se queste ureidi aldeido-chetoniche si fanno bollire con etere acetilacetico, questo scompone le ureidi, sostituisce il chetone, e fa nascere una delle diverse uramidi aldeidiche dell' etere acetilacetico già descritte antecedentemente.

1) *Composti dell' acetone.*

Acetone, urea e aldeide benzoica in quantità equimolecolari, sciolti in poco alcool assoluto e messi a ricadere a bagno maria, formano dopo un po' di tempo un composto bianco che si depone polverulento. È un composto poco stabile tantochè stando all'aria umida emette continuamente odore di benzaldeide. Questo composto quasi insolubile in tutti i solventi ordinari, lavato rapidamente parecchie volte con alcool, etere e poi con acqua, e, dopo essiccato nel vuoto, lavato un'altra volta con etere, fonde a 186-187°.

All'analisi mi diede i seguenti risultati :

	I. gr. 0,3436	fornirono	CO^2 gr. 0,7248		H^2O gr. 0,1900.
	II. gr. 0,3755	„	CO^2 gr. 0,7873		H^2O gr. 0,1962.
	III. gr. 0,4208	„	N secco cc. 75	a 10°,5	e 752^{mm},5.
	IV. gr. 0,3134	„	„ „ „ 55	a 11°	e 755 mm.
(1)	V. gr. 0,3054	„	„ „ „ 55	a 11°,5	e 743 mm.
(2)	VI. gr. 0,1835	„	„ „ „ 32,8	a 11°	e 755 mm.

(1) Prodotto prima lavato ancora una volta con acqua rapidamente e fatto asciugare nel vuoto.

(2) Prodotto ottenuto da una seconda operazione.

Da cui si calcola per 100 parti :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	57,53	57,18	—	—	—	—
H	6,14	5,85	—	—	—	—
N	—	—	21,34	21,05	21,22	21,44

Questi risultati conducono alla formola $C^{19}H^{24}N^{6}O^{4}$ o meglio alla formola doppia, per la quale si calcola per 100 parti :

C	57,14
H	5,75
N	21,05

Come tutte le altre poliuree aldeidiche, anche questa si scompone e cogli acidi e cogli alcali e per l'azione dell' acido nitroso.

Dal liquido etereo alcoolico di lavaggio dell'ureide descritta, si ottiene come residuo della distillazione, una polvere pure bianca, che dopo lavata con etere fonde a 182-183° scomponendosi.

Anche questo composto è un'ureide chetonica-aldeidica che all'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,1979 fornirono CO^2 gr. 0,4412 H^2O gr. 0,1132.

Gr. 0,1798 „ N secco cc. 26 a 10° e 759 mm.

Da cui si calcola per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^{25}H^{30}N^{6}O^{5}$
C	60,80	60,72
H	6,35	6,07
N	17,49	17,00

Il modo di comportarsi di questa poliurea è identico a quello della precedente il che fa supporre analogia di costituzione fra i due composti.

La reazione fra acetone, aldeide benzoica e urea in quantità equimolecolari, sciolti in alcool coll' aggiunta di due o tre goccio di acido cloridrico concentrato, va alquanto diversamente quando si lascia il tutto a sè per circa due mesi in vaso chiuso.

Ottenni dopo quel tempo una massa solida in parte cristallina e costituita da tre sostanze diverse che ho potuto separare facilmente.

La parte più piccola è costituita da una polvere cristallina violacea, che annerisce pel riscaldamento ma non fonde neppure a 280°. È ancor essa sostanza azotata quasi insolubile in alcool; si scompone se scaldata cogli acidi diluiti, mandando odore di aldeide benzoica.

Le altre due sostanze di cui una è bianca e l'altra è gialla si trovano quasi in eguale quantità.

La parte bianca cristallizza dall'alcool in aghi bianchi trasparenti che fondono scomponendosi a 270°. Essa cristallizza con una molecola di alcool che perde già in parte stando all'aria diventando i cristalli opachi.

Questi cristalli dopo scaldati in istufa fino a 90° circa per un paio d'ore, fornirono i seguenti risultati analitici:

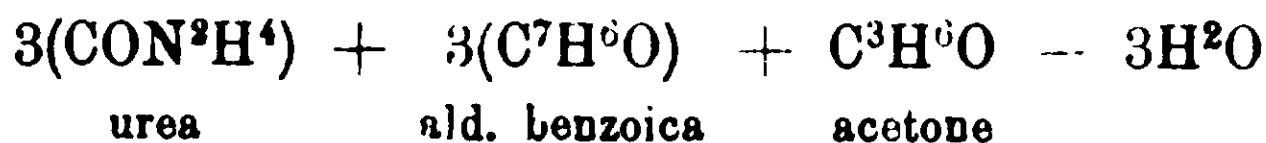
I.	gr. 0,3295	diedero CO^2	gr. 0,7823	H^2O	gr. 0,1918.
II.	gr. 0,2426	„	„ gr. 0,5762	„	gr. 0,1386.
III.	gr. 0,2102	„	„ gr. 0,4948	„	gr. 0,1224.
IV.	gr. 0,2211	„	N secco cc. 30,80 a 14°,5 e 755 mm.		
V.	gr. 0,2534	„	„ „ cc. 34,00 a 14° e 758^{mm},5.		

Da cui si calcola per 100 parti:

	I.	II.	III.	IV.	V.	calcolato per $C^{27}H^{30}N^6O^4$
C	64,75	64,77	64,19	—	—	64,54
H	6,46	6,31	6,47	—	—	6,00
N	—	—	—	16,50	16,59	16,73

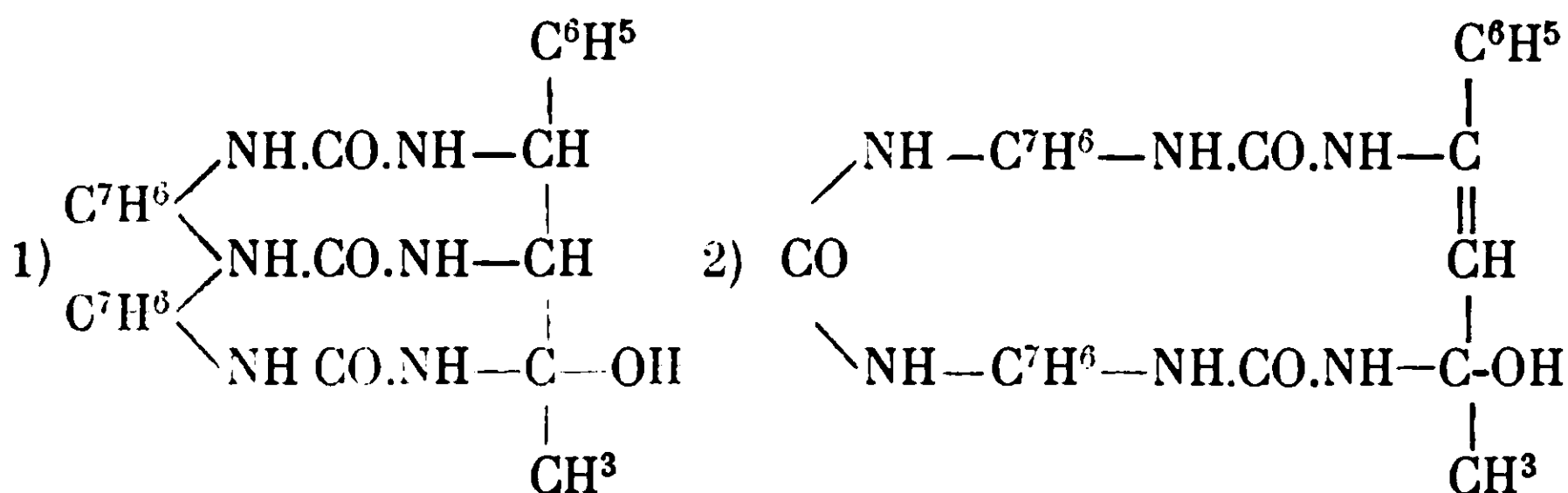
La formola a cui corrisponderebbero questi risultati porterebbe all'equazione seguente:

$$3(CON^2H^4) + 3(C^7H^6O) + C^3H^6O - 3H^2O$$

urea — ald. benzoica — acetone

Questo composto mentre si scompone profondamente per riscaldamento cogli acidi diluiti, mandando forte odore di aldeide benzoica e di benzilidenacetone, rimane quasi inalterato anche trattato colla potassa concentrata e calda o coll'acido nitroso nascente, ciò

che dimostrerebbe che il composto non contiene più nessun gruppo ammidico libero.

Per queste ragioni sembra probabile una delle formolo di costituzione seguenti :

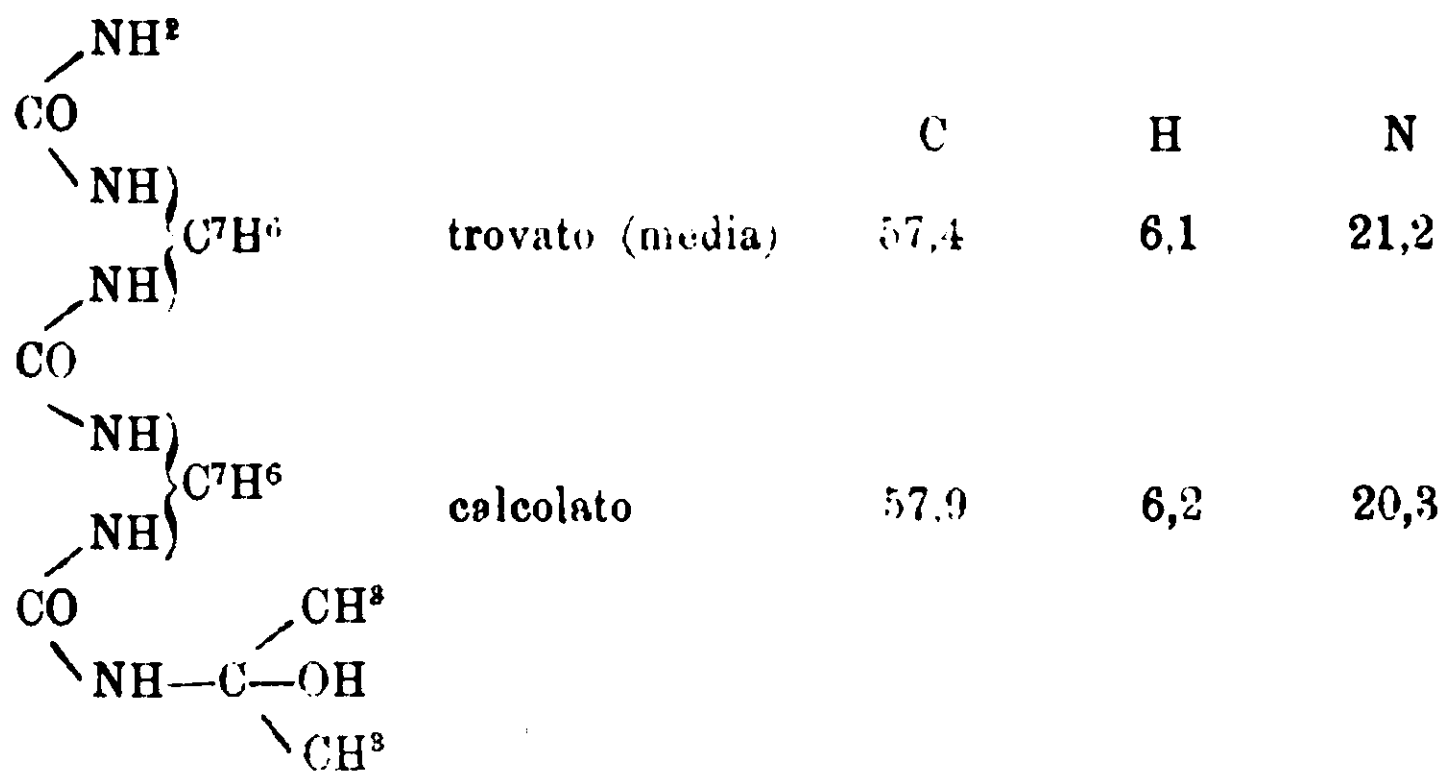
```
                     C6H5                                          C6H5
                      |                                             |
         ,NH.CO.NH—CH                 ,NH —C7H6—NH.CO.NH—C
  C7H6<                |                  /                             ||
1)       >NH.CO.NH—CH         2) CO                                CH
  C7H6<                |                  \                             |
         \NH CO.NH—C—OH             \NH—C7H6—NH.CO.NH—C-OH
                       |                                            |
                      CH3                                          CH3
```

Questo composto reagisce in tubo chiuso fra 95-100^0 con joduro di metile in presenza d' un equivalente di potassa in alcool metilico.

Nasce da questo trattamento una sostanza jodurata, gialla, solubilissima in alcool da cui cristallizza in piccoli aghi di colore paglierino scomponibili fra 220-221^0. Questo composto si scompone già a freddo coll' acqua mandando odore intenso di aldeide benzoica; cogli acidi e cogli alcali diluiti e coll' acido nitroso poi si comporta come il prodotto da cui deriva.

Tentai di ottenere il composto originale fus. a 270^0 trattando il benzilidenacetone colla quantità calcolata di urea e di aldeide benzoica. La reazione tentata in soluzione alcoolica anche in tubo chiuso fra 110-120^0 non dette risultato soddisfacente [1].

[1] La composizione di queste acetonbenzalureidi e la correlazione fra di esse si trova forse meglio espressa nelle formole seguenti :

```
  ,NH2
CO
  \NH)
     }C7H6
  ,NH)
CO
  \NH)
     }C7H6
  ,NH)
CO      ,CH3
  \NH—C—OH
        \CH3
```

	C	H	N
trovato (media)	57,4	6,1	21,2
calcolato	57,9	6,2	20,3

Acetondibenzaltriureide.

La sostanza gialla che si trova insieme a quella scomponibile a 270°, è solubilissima in alcool, pochissimo in acqua e niente in etere.

Pare anch'essa un'ureide chetonica di costituzione diversa dalla precedente, poichè si scompone gia all'aria umida mandando odore di aldeide benzoica. Si scompone poi più profondamente per l'azione degli acidi e degli alcali diluiti, mandando odore di benzilidenacetone. Coll' acido nitroso si scompone dando luogo a sviluppo di gas.

```
  /N = C³H⁶
CO
  \NH)
     }C⁷H⁶
  /NH)
CO
  \NH)
     }C⁷H⁶
  /NH)
CO        /CH³
  \NH—C—OH
          \CH³
```

Diaoetondibenzaltriureide.

	C	H	N
trovato	60,8	6,4	17,5
calcolato	60,8	6,5	18,5

```
  /N = C⁷H⁶
CO
  \NH)
     }C⁷H⁶
  /NH)
CO
  \NH)
     }C⁷H⁶
  /HN)
CO        /CH³
  \NH—C—OH
          \CH³
```

Aoetondibenzaltriureide.

	C	H	N
trovato (media)	64,7	6,4	16,6
calcolato	64,6	6,0	16,7

Si noti che i primi due composti vengono difficilmente ottenuti di composizione perfettamente costante. Già all' aria perdono acetone, ciò che ha per conseguenza una perdita d' idrogeno. Con le costituzioni quì proposte si spiega che i composti non possono essere ottenuti per mezzo del benzilidenacetone, ma non resta escluso che un poco di benzilidenacetone possa formarsi nella decomposizione dei composti.

Ugo Schiff.

Le soluzioni tanto acquose che alcooliche di questa ureide presentano una magnifica fluorescenza verde, e, dalle soluzioni alcooliche, talora si depositano in una polvere finissima costituita da piccolissimi aghi. È insolubile tanto negli acidi che negli alcali a freddo.

2) *Tetraureide dibenzoacetofenonica.*

Acetofenone, aldeide benzoica ed urea in quantità equimolecolari, sciolti in alcool assoluto, reagiscono per riscaldamento a ricadere.

Si ottiene una polvere bianca che dopo lavata parecchie volte con etere e poi con acqua, si scompone fra 176-180°.

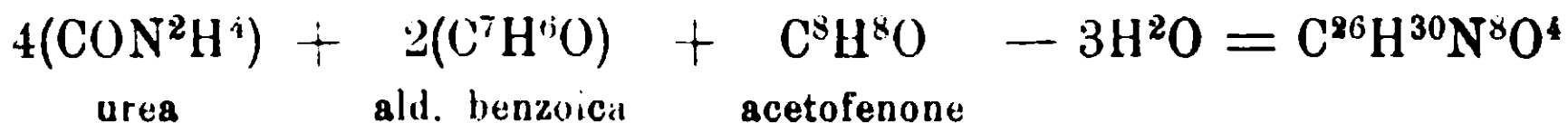
Questo composto mi diede i seguenti risultati analitici:

I. gr. 0,3480 fornirono CO^2 gr. 0,7652 H^2O gr. 0,1728.
II. gr. 0,2944 " CO^2 gr. 0,6458 H^2O gr. 0,1528.
III. gr. 0,2507 " N secco cc. 46,2 a 18°,5 e 755 mm.

Da cui si calcola per 100 parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{26}H^{30}N^8O^4$
C	59,96	59,82	—	60,23
H	5,51	5,76	—	5,79
N	—	—	21,53	21,62

La formola a cui corrispondono questi risultati conduce all'equazione seguente:

$$\underset{\text{urea}}{4(CON^2H^4)} + \underset{\text{ald. benzoica}}{2(C^7H^6O)} + \underset{\text{acetofenone}}{C^8H^8O} - 3H^2O = C^{26}H^{30}N^8O^4$$

Questo composto si comporta come tutte le altre poliuree avanti descritte

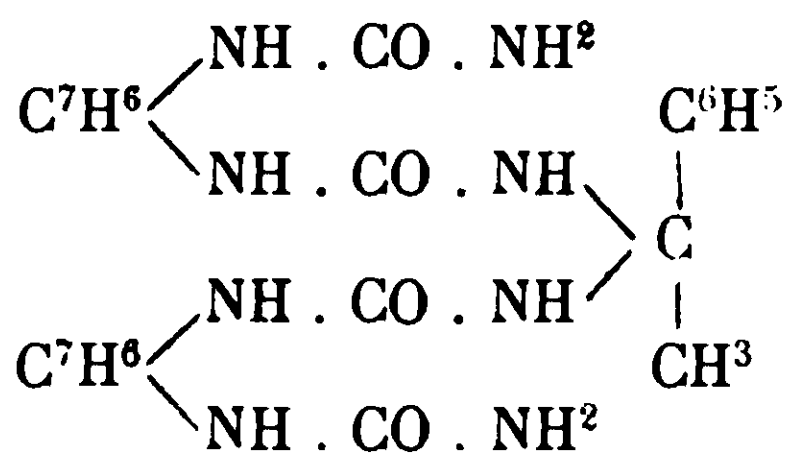
Coll'acqua già a freddo ingiallisce e si scompone. Già al contatto dell'aria lentamente si decompone e manda continuamente odore di acetofenone.

Se si sospende in poco alcool assoluto e si fa bollire a ricadere con etere acetilacetico, tutto si sdoppia; si mette il libertà aceto-

fonone, una parte dell'urea forma dell'etere β-uramidocrotonico, ed il rimanente si unisce in etere benzuramidocrotonico, varietà aghiforme.

Per tale comportamento credo potersi dare a tale composto la formola di costituzione della

Tetraureide dibenzoacetofenonica

$$\begin{array}{l} C^7H^6\left\langle\begin{array}{l} NH\ .\ CO\ .\ NH^2 \\ NH\ .\ CO\ .\ NH \end{array}\right. \\ C^7H^6\left\langle\begin{array}{l} NH\ .\ CO\ .\ NH \\ NH\ .\ CO\ .\ NH^2 \end{array}\right. \end{array} \quad \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

3) *Composti dell' etere etilacetacetico.*

Trattato con urea ed aldeide benzoica, l'etere etilacetacetico si comporta in un modo analogo all'acetone ed all' acetofenone, formando composto paragonabile alle poliuree acetoniche delle quali mostra il comportamento e la poca stabilità.

Questo composto fatto bollire con etere acetacetico dà luogo in parte alla formazione dell' etere β-uramidocrotonico di Behrend e per il resto all'etere benzuramidocrotonico avanti descritto.

Già durante la formazione del composto etilacetacetico per ebollizione a ricadere dei componenti in soluzione alcoolica, pare che una parte di quest'etere si trasformi nell'etere acetilacetico e dia luogo alla formazione di etere benzuramidocrotonico.

Nella fusione del composto etilacetilacetico, si ha sviluppo di ammoniaca, alcool e benzaldeide; il residuo della fusione ripreso con alcool caldo, depone per raffreddamento piccola quantità di etere benzuramidocrotonico varietà aghiforme. Si noti che l' etere etilacetilacetico adoperato fu frescamente rettificato e bolliva fra 181-183°.

L' analisi del composto etilacetilacetico, lavato nel solito modo diede i seguenti risultati :

I. gr. 0,2206 fornirono N secco cc. 37 a 10°,5 e 755 mm.

II. gr. 0,2908 diedero N secco cc. 50,2 a 17°,5 o 754^{mm},5.

Da cui si calcola per 100 parti :

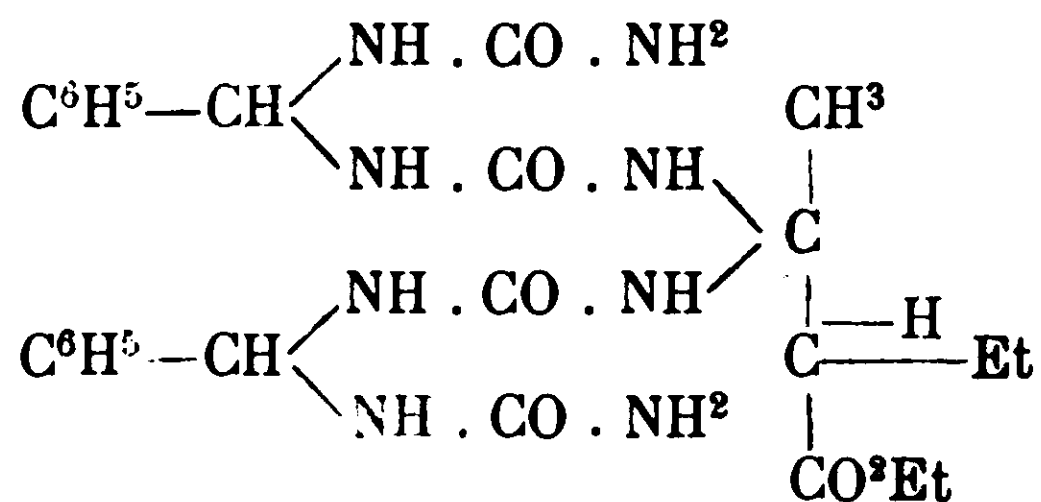
	trovato		calcolato per $C^{26}H^{36}N^{8}O^{6}$
	I.	II.	
N	20,16	20,23	20,14

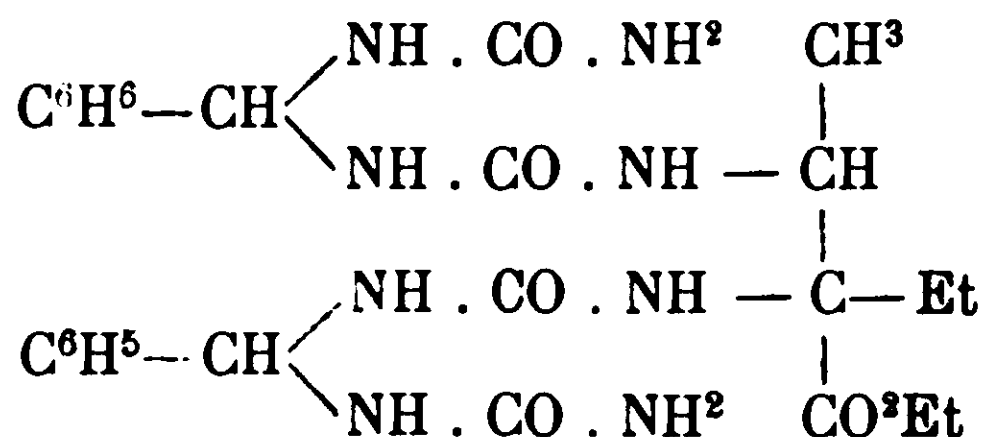
La formola a cui corrispondono questi risultati porterebbe alla equazione seguente :

$$4(CON^{2}H^{4}) + 2(C^{7}H^{6}O) + C^{8}H^{14}O^{3} - 3H^{2}O = C^{26}H^{36}N^{8}O^{6}$$

urea — ald. benzoica — et. etilacetac.

Pare adunque si formi un' ureide della stessa natura di quella ottenuta coll' acetofenone e alla quale per analogia si potrà dare la formola di costituzione :

```
                 NH . CO . NH²
C⁶H⁵—CH<                        CH³
                 NH . CO . NH\   |
                              > C
                 NH . CO . NH/   |—H
C⁶H⁵—CH<                        C———Et
                 NH . CO . NH²   |
                                CO²Et
```

oppure quest'altra, se l'etere etilacetacetico si considera come derivato dell'acido ossicrotonico :

```
                 NH . CO . NH²   CH³
C⁶H⁶—CH<                          |
                 NH . CO . NH  — CH
                                  |
                 NH . CO . NH  — C—Et
C⁶H⁵—CH<                          |
                 NH . CO . NH²   CO²Et
```

Questo composto si scompone fra 181-183^{0}.

Nell' atto stesso di purificarlo va scomponendosi, perdendo continuamente aldeide benzoica e urea per trasformarsi in altro composto più stabile e scomponibile fra 190-191^{0}.

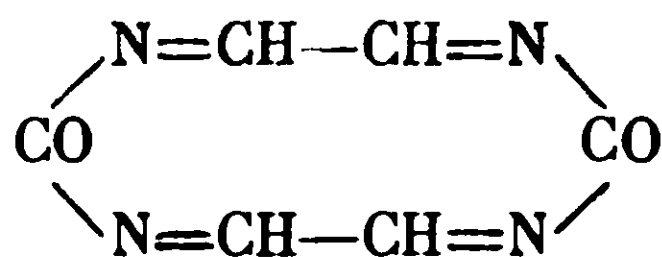
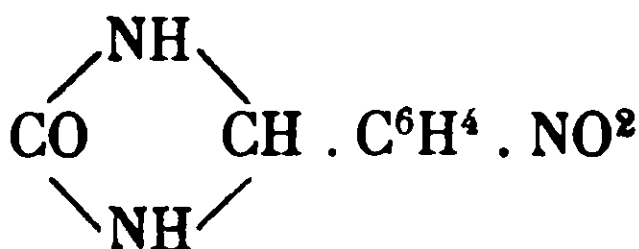
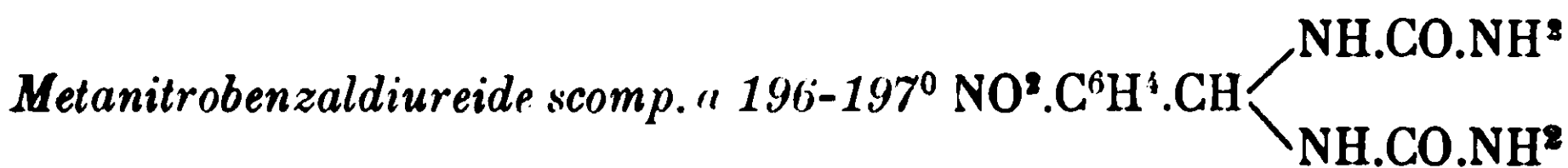
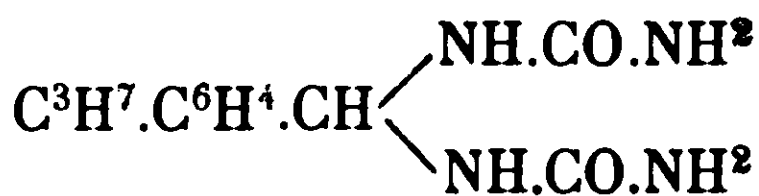
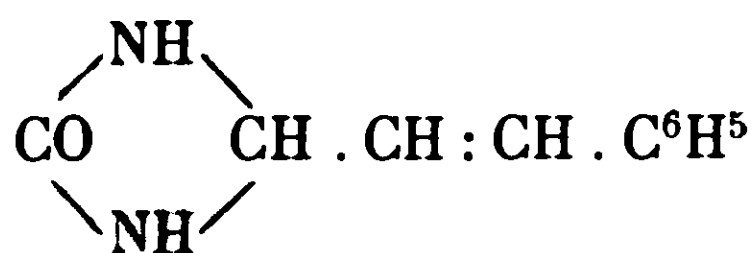
I risultati analitici di questo nuovo composto sono i seguenti :

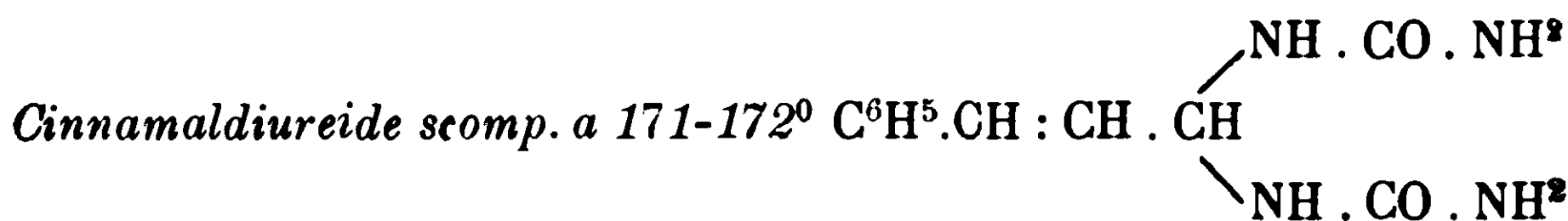
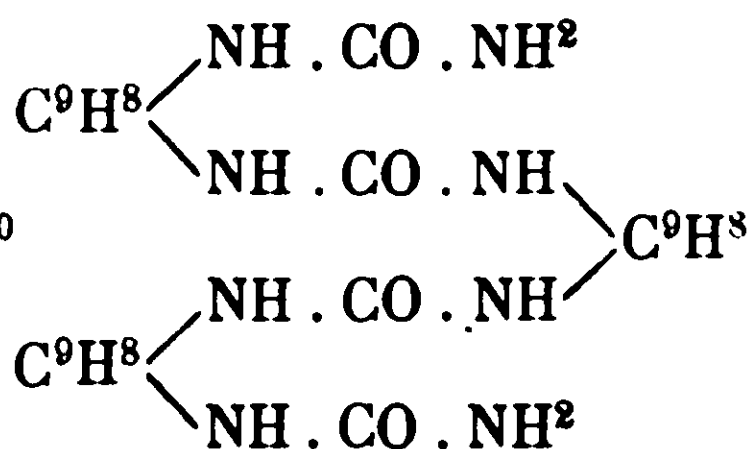
I. gr. 0,2881 fornirono CO^{2} gr. 0,6258 $H^{2}O$ gr. 0,1486.

II. gr. 0,2899 fornirono CO^2 gr. 0,6280 H^2O gr. 0,1510.
III. gr. 0,2956 „ N secco cc. 44,2 a 10°,5 e 767 mm.
Da cui si calcola per 100 parti :

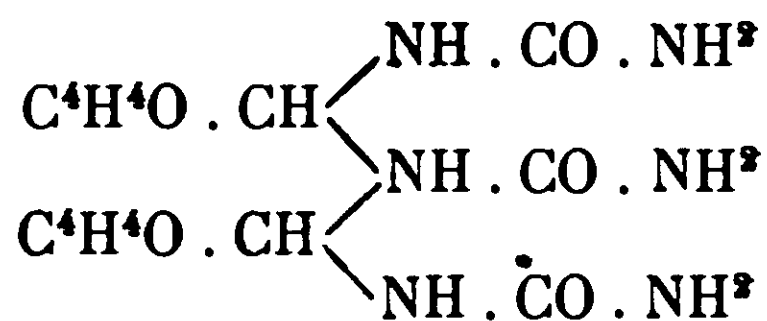
	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C^{15}H^{18}N^4O^3$
C	59,24	59,08	—	59,60
H	5,73	5,78	—	5,96
N	—	—	18,25	18,54

Terminando riassumo nel seguente quadro i composti nella memoria descritti:

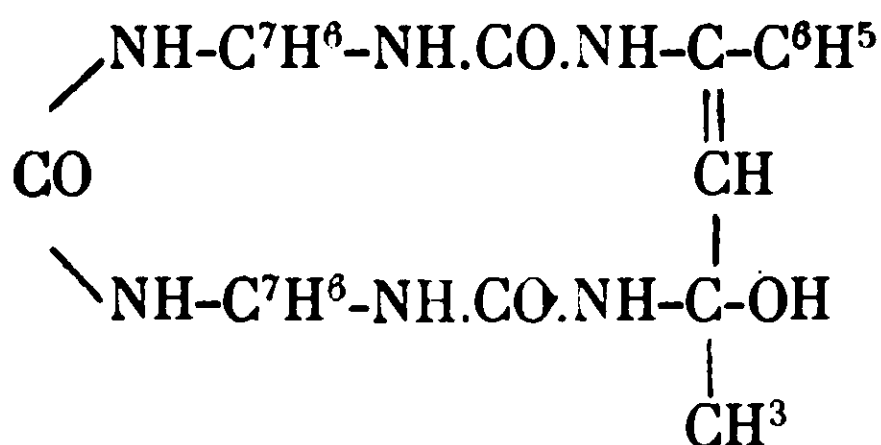
Diacetilendiurea scomp. a 152-154°
$$CO\begin{matrix}\nearrow N{=}CH{-}CH{=}N\searrow \\ \searrow N{=}CH{-}CH{=}N\nearrow\end{matrix}CO$$

Metanitrobenzalureide scomp. a 170°
$$CO\begin{matrix}\nearrow NH \searrow \\ \searrow NH \nearrow\end{matrix}CH \,.\, C^6H^4 \,.\, NO^2$$

Metanitrobenzaldiureide scomp. a 196-197°
$$NO^2.C^6H^4.CH\begin{matrix}\nearrow NH.CO.NH^2 \\ \searrow NH.CO.NH^2\end{matrix}$$

Cuminaldiureide scomp. a 175-176°
$$C^3H^7.C^6H^4.CH\begin{matrix}\nearrow NH.CO.NH^2 \\ \searrow NH.CO.NH^2\end{matrix}$$

Cinnamolureide scomp. a 115-116°
$$CO\begin{matrix}\nearrow NH \searrow \\ \searrow NH \nearrow\end{matrix}CH \,.\, CH : CH \,.\, C^6H^5$$

Cinnamaldiureide scomp. a 171-172°
$$C^6H^5.CH : CH \,.\, CH\begin{matrix}\nearrow NH \,.\, CO \,.\, NH^2 \\ \searrow NH \,.\, CO \,.\, NH^2\end{matrix}$$

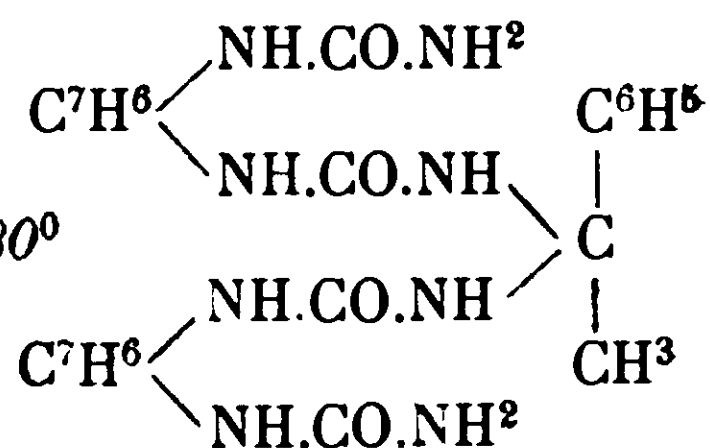
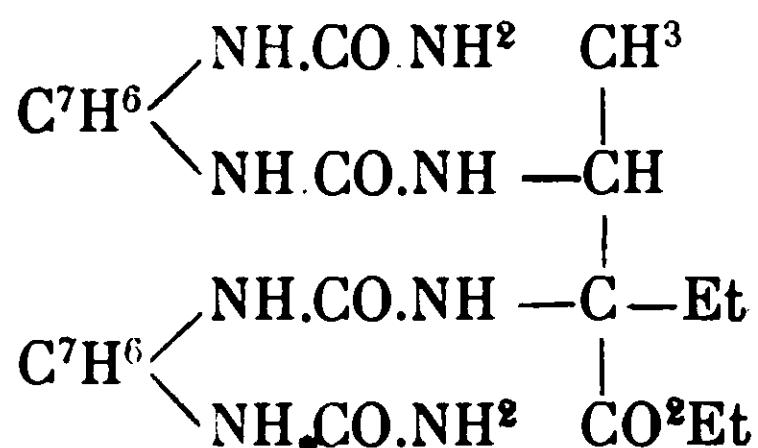
Tricinnamaltetraureide scomp. a 182-184°
$$\begin{matrix} C^9H^8\begin{matrix}\nearrow NH \,.\, CO \,.\, NH^2 \\ \searrow NH \,.\, CO \,.\, NH\end{matrix} \\ C^9H^8\begin{matrix}\nearrow NH \,.\, CO \,.\, NH \\ \searrow NH \,.\, CO \,.\, NH^2\end{matrix}\end{matrix}\!\!>C^9H^8$$

Difuraltriureide scomp. a 168-169°

$$C^4H^4O . CH \begin{cases} NH . CO . NH^2 \\ NH . CO . NH^2 \end{cases}$$
$$C^4H^4O . CH \begin{cases} NH . CO . NH^2 \\ NH . CO . NH^2 \end{cases}$$

(the middle NH . CO . NH² group is shared by the two CH groups)

Triureidedibenzo-benzacetonica f. 270°

$$CO \begin{cases} NH\text{-}C^7H^6\text{-}NH.CO.NH\text{-}C\text{-}C^6H^5 \\ NH\text{-}C^7H^6\text{-}NH.CO.NH\text{-}C\text{-}OH \end{cases}$$

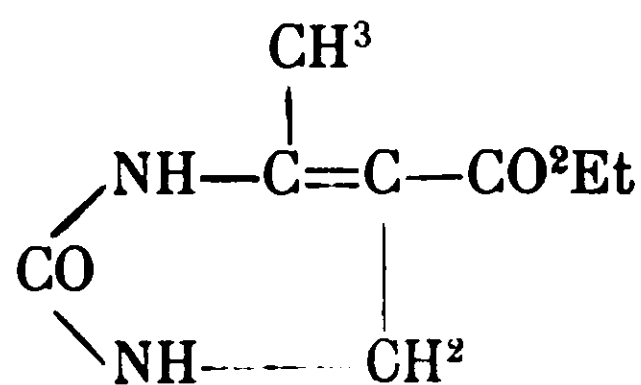
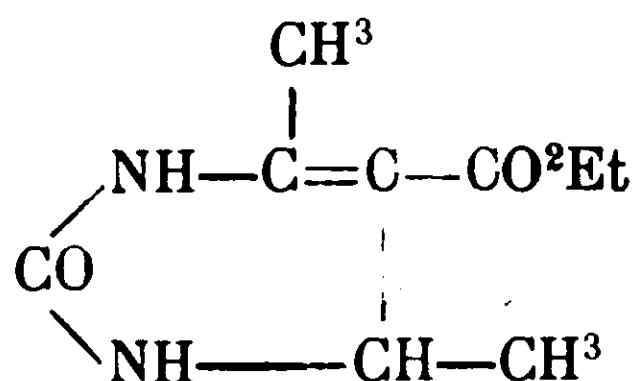
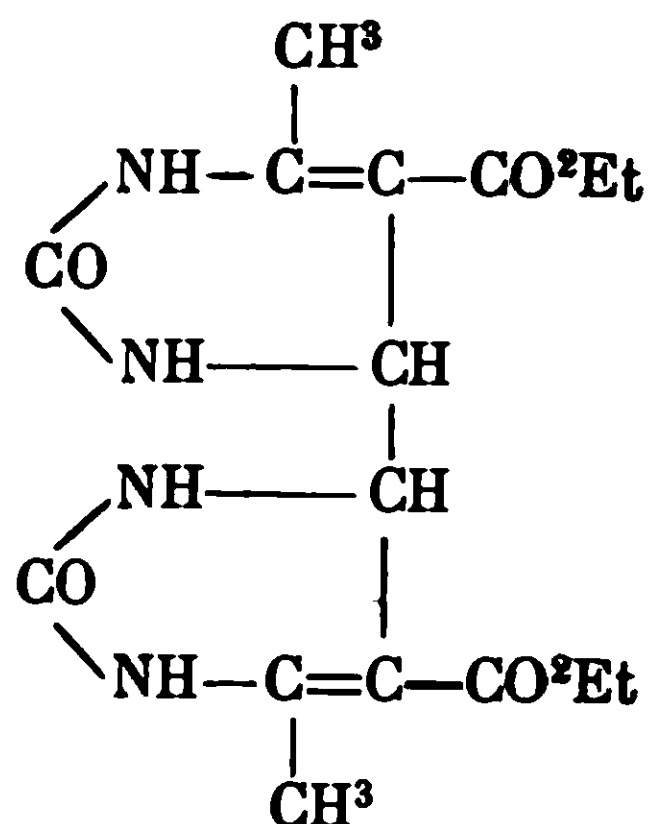
(C-C⁶H⁵ = CH - C(OH) - CH³)

Tetraureide dibenzo-benzofenonica f. 176-180°

$$C^7H^6 \begin{cases} NH.CO.NH^2 \\ NH.CO.NH \end{cases} \quad \begin{matrix} C^6H^5 \\ | \\ C \\ | \\ CH^3 \end{matrix} \quad C^7H^6 \begin{cases} NH.CO.NH \\ NH.CO.NH^2 \end{cases}$$

Tetraureide dibenzo-etacetacetica scomp. 181-183°

$$C^7H^6 \begin{cases} NH.CO.NH^2 \quad CH^3 \\ NH.CO.NH - CH \end{cases}$$
$$C^7H^6 \begin{cases} NH.CO.NH - C - Et \\ NH.CO.NH^2 \quad CO^2Et \end{cases}$$

Etere formuramidocrotonico f. 260-261°

$$CO \begin{cases} NH - C(CH^3) = C - CO^2Et \\ NH - - - CH^2 \end{cases}$$

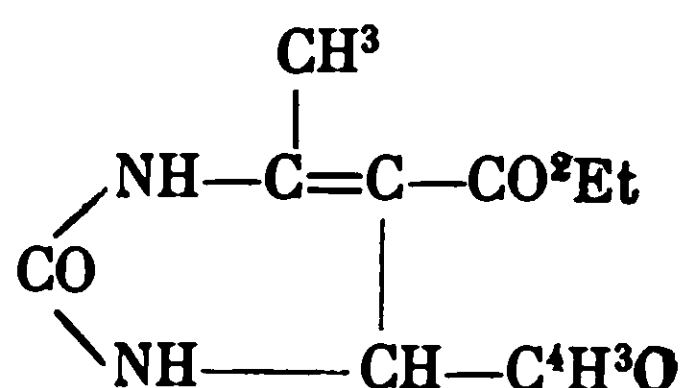
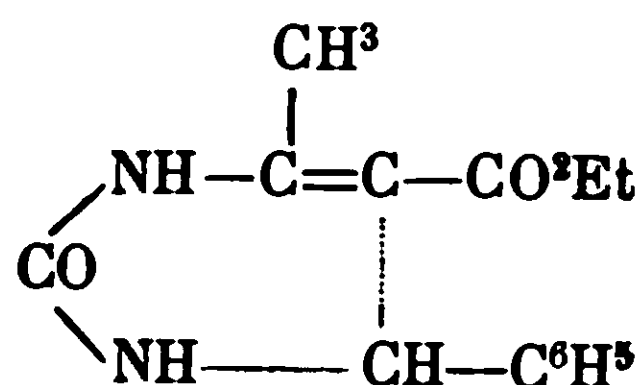
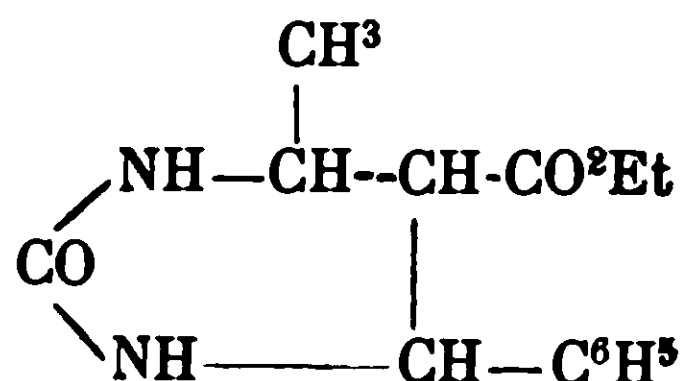
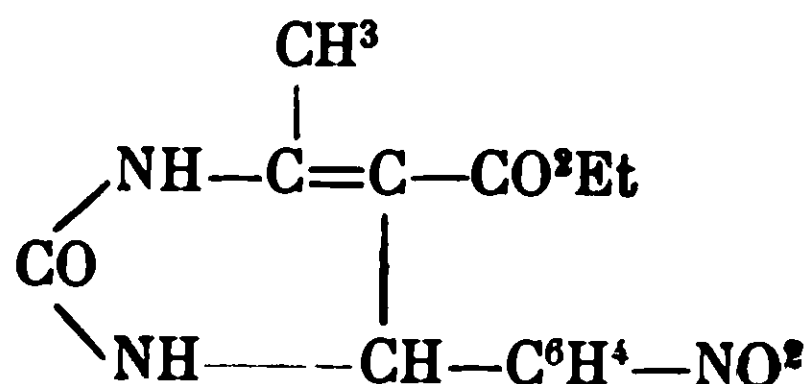
Etere aceturamidocrotonico f. 195-196°

$$CO \begin{cases} NH - C(CH^3) = C - CO^2Et \\ NH - CH - CH^3 \end{cases}$$

Etere acetilendiuramidocrotocrotonico f. 139°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH} & \\
 & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH} & \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
 & & | & & \\
 & & \mathrm{CH^3} & &
\end{array}$$

Etere furfuramidocrotonico f. 208-209°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH}- & \mathrm{C^4H^3O}
\end{array}$$

Etere benzuramidocrotonico f. 207-208°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & \vdots & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH}- & \mathrm{C^6H^5}
\end{array}$$

Etere benzuramidobutirrico f. 229-230°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{CH}-- & \mathrm{CH}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH}- & \mathrm{C^6H^5}
\end{array}$$

Etere metanitrobenzuramidocrotonico
f. 231-232°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH}- & \mathrm{C^6H^4}-\mathrm{NO^2}
\end{array}$$

Etere cuminuramidocrotonico
f. 164-168°

$$\begin{array}{lllll}
 & & \mathrm{CH^3} & & \\
 & & | & & \\
 & \mathrm{NH}- & \mathrm{C}= & \mathrm{C}- & \mathrm{CO^2Et} \\
\mathrm{CO} & & & | & \\
 & \mathrm{NH}- & - & \mathrm{CH}- & \mathrm{C^6H^4}-\mathrm{C^3H^7}
\end{array}$$

Etere saliciluramidocrotonico
f. 199-200^0

```
              CH3
              |
      ,NH—C=C—CO2Et
     /
   CO               |
     \
      `NH——CH—C6H4 . OH
```

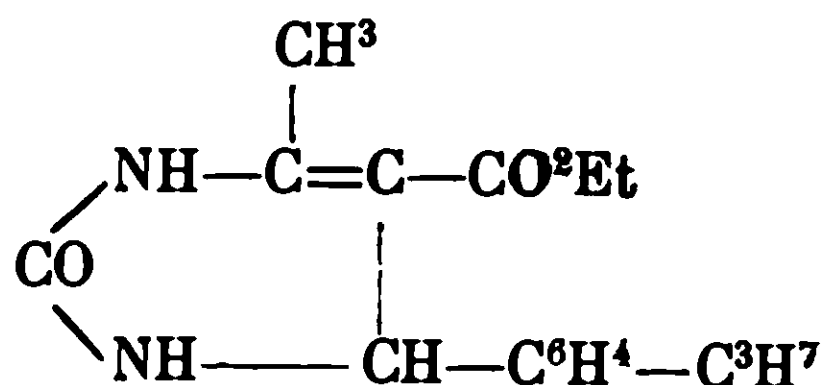
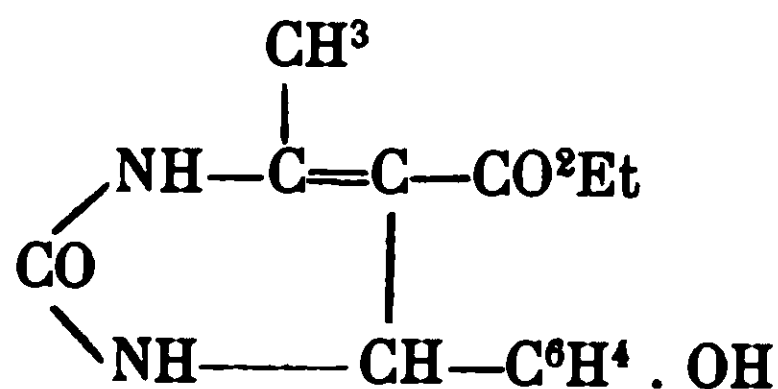
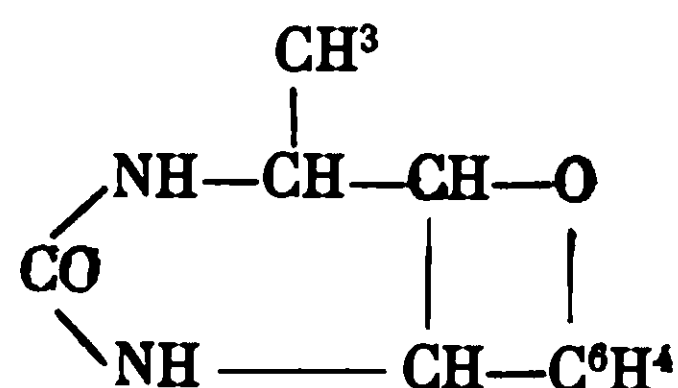
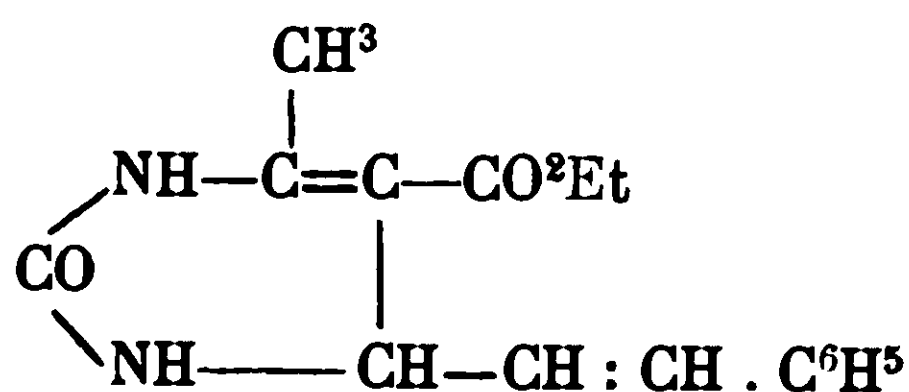
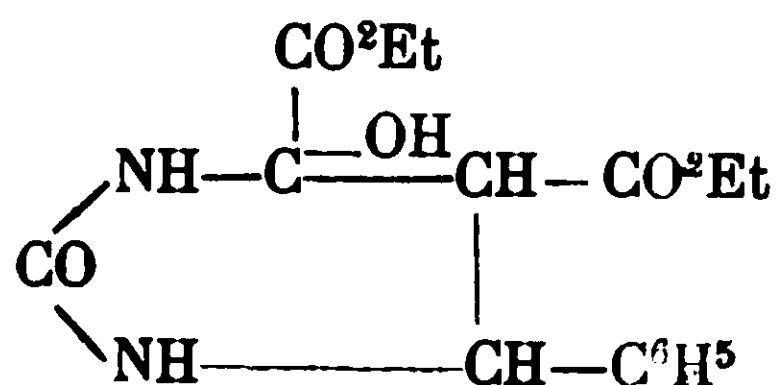
f. 278^0

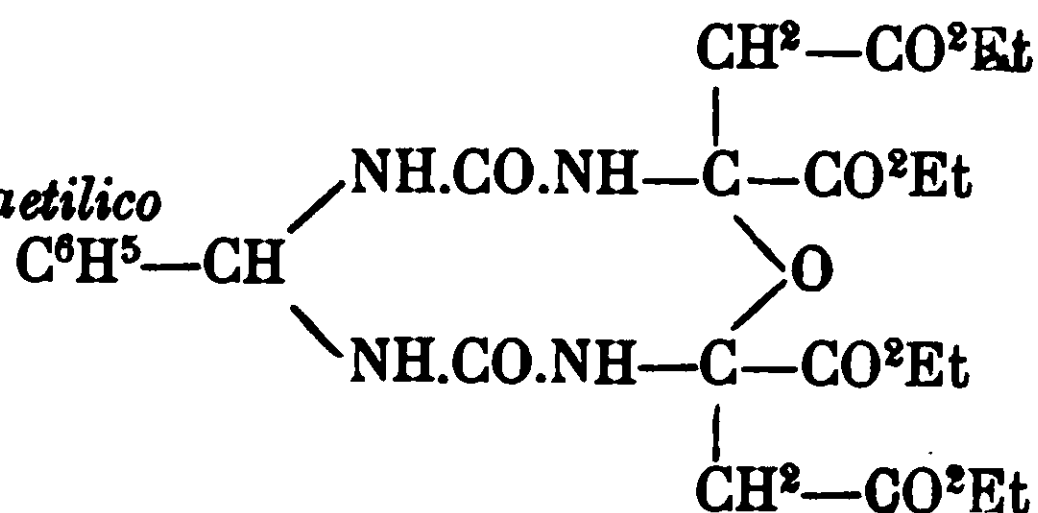
```
             CH3
             |
      ,NH—CH—CH—O
     /
   CO           |      |
     \
      `NH ——— CH—C6H4
```

Etere cinnamuramidocrotonico
f. 243-244^0

```
             CH3
             |
      ,NH—C=C—CO2Et
     /
   CO            |
     \
      `NH——CH—CH : CH . C6H5
```

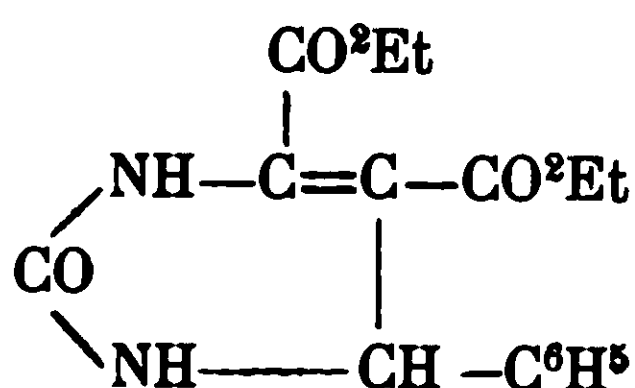
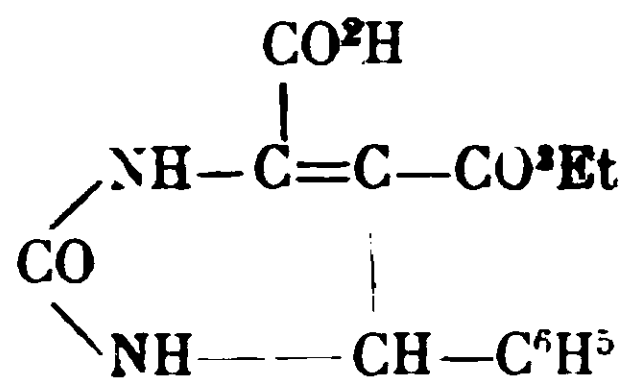
Benzuramidomalato dietilico f. 183^0

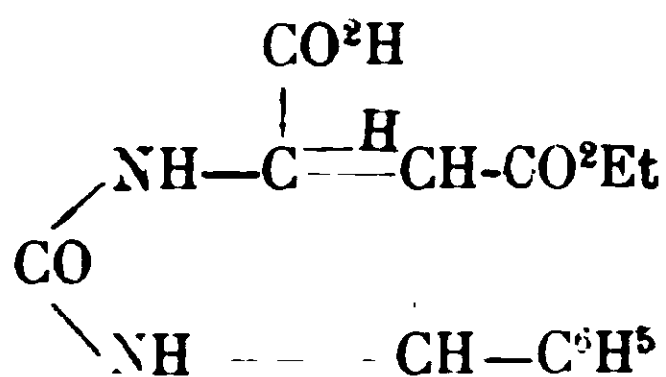
```
             CO2Et
             |   OH
      ,NH—C———CH— CO2Et
     /
   CO                |
     \
      `NH————CH—C6H5
```

Benzodiuramidodimalato tetraetilico
f. 157-158^0

```
                                       CH2—CO2Et
                                       |
                 ,NH.CO.NH—C—CO2Et
                /
C6H5—CH                          >O
                \
                 `NH.CO.NH—C—CO2Et
                                       |
                                       CH2—CO2Et
```

Benzuramidofumarato dietilico f. 176-177^0

```
             CO2Et
             |
      ,NH—C=C—CO2Et
     /
   CO             |
     \
      `NH——CH —C6H5
```

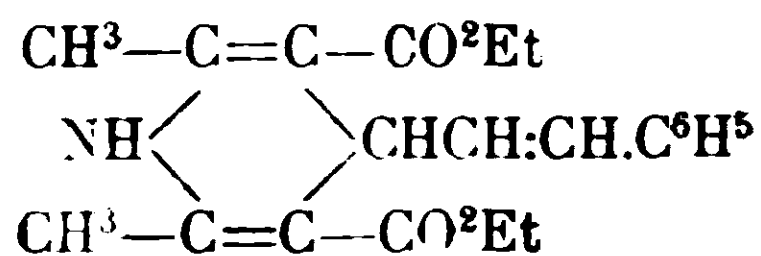
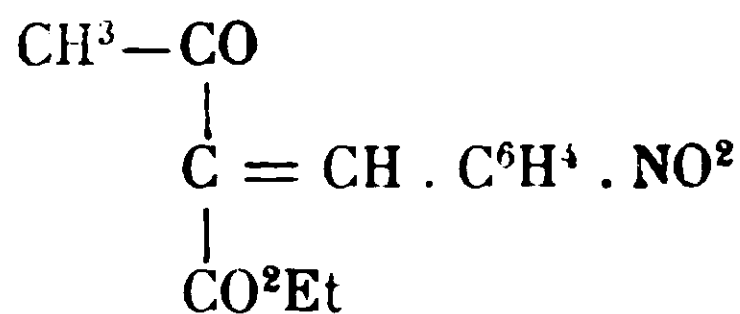
Benzuramidofumarato monoetilico f. 232⁰

$$\mathrm{CO\begin{array}{l}\diagup NH-\overset{\displaystyle CO^2H}{\overset{|}{C}}=C-CO^2Et \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \diagdown NH \text{———} CH-C^6H^5\end{array}}$$

Benzuramidosuccinato monoetil. f. 224-225⁰

$$\mathrm{CO\begin{array}{l}\diagup NH-\overset{\displaystyle CO^2H}{\overset{|}{C}} \overset{H}{—} CH\text{-}CO^2Et \\ \diagdown NH \text{———} CH-C^6H^5\end{array}}$$

Etere benzilidendiidrocollidindicarbonico f. 151-152⁰

$$\mathrm{NH\begin{array}{l}\diagup CH^3-C=C-CO^2Et \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagdown CHCH{:}CH.C^6H^5 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \diagup \\ \diagdown CH^3-C=C-CO^2Et\end{array}}$$

Etere metanitrobenzalàcetacetico f. 112⁰

$$\begin{array}{l}\mathrm{CH^3-CO} \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; \mathrm{C = CH\ .\ C^6H^4\ .\ NO^2} \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\;\; \mathrm{CO^2Et}\end{array}$$

Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo $C_2N_2O_2$;

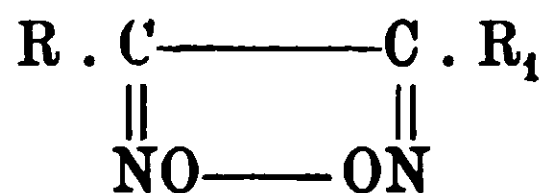
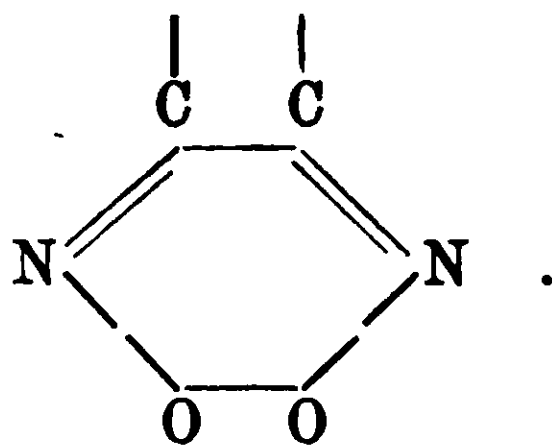
di ANGELO ANGELI.

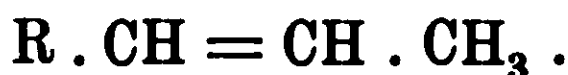
(*Giunta il 10 aprile 1893*).

È noto che per azione degli agenti ossidanti, si può passare facilmente, dalle diossime della formola generale

$$R\,.\,C(NOH)\,.\,C(NOH)\,.\,R_1 \;,$$

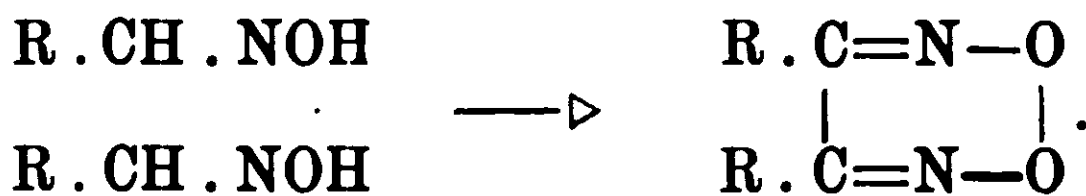
qualunque sia la loro configurazione, ai corrispondenti perossidi:

$$\begin{array}{ccc} R\,.\,C & \text{———} & C\,.\,R_1 \\ \| & & \| \\ NO & \text{——} & ON \end{array}$$

che appariscono quali derivati di un nucleo speciale costituito da sei atomi:

Recentemente ho dimostrato [1] che i perossidi delle diossime si possono anche ottenere per azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi della serie aromatica

$$R\,.\,CH = CH\,.\,CH_3\,.$$

Un altro metodo di preparazione consiste nell' ossidare alcuni derivati ossimici:

$$R\,.\,CH \vdots NOH$$

e la reazione si può esprimere con lo schema

$$\begin{array}{c} R\,.\,CH\,.\,NOH \\ R\,.\,CH\,.\,NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R\,.\,C{=}N{-}O \\ |\qquad\;\; | \\ R\,.\,C{=}N{-}O \end{array}.$$

[1] Rendiconti, 1892, vol. I, 2° sem., 25. Gazz. chim. t. XXIII, parte I.

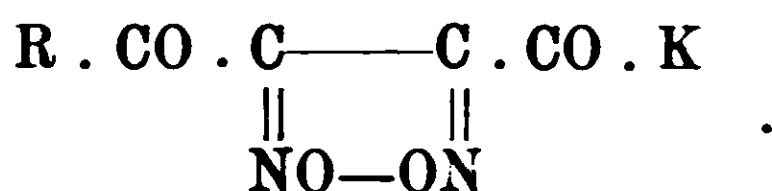
Come caso particolare si può considerare la formazione dei perossidi per azione dell' acido nitrico sopra i chetoni della serie aromatica

$$R . CO . CH_3 .$$

In tal modo, come Hollemann ha dimostrato ([1]), dapprima si formano gli isonitrosochetoni rispettivi

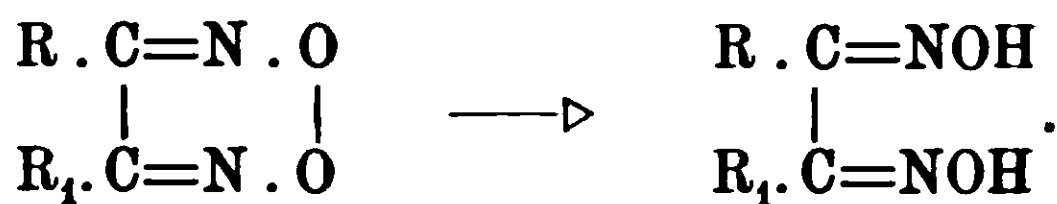
$$R . CO . CH . NOH ,$$

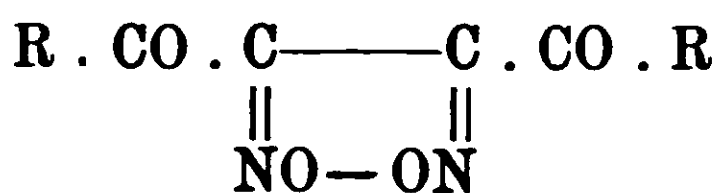
i quali, per successiva ossidazione, si trasformano io perossidi del tipo :

$$\begin{array}{c} R . CO . C \text{——} C . CO . K \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ \quad\quad\quad NO\text{—}ON \end{array} .$$

Tntte queste reazioni valgono per i derivati della serie aromatica; nella serie alifatica le osservazioni fatte in proposito sono oltremodo rare e su ciò avrò occasione di ritornare in un'altra comunicazione.

I perossidi sono sostanze molto interessanti per le trasformazioni che con grande facilità possono subire, ed inoltre perchè, secondo alcuni, ai più semplici rappresentanti di questa classe di composti, appartengono, probabilmente, l'acido fulminico ed i fulminati.

La costituzione dei perossidi venne dedotta in base al loro modo di formazione, e soltanto in quest' anno essa è stata da me rigoposamente confermata mediante la trasformazione inversa, cioè col rassaggio dai perossidi alle corrispondenti diossime :

$$\begin{array}{c} R . C{=}N . O \\ | \quad\quad | \\ R_1 . C{=}N . O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R . C{=}NOH \\ | \\ R_1 . C{=}NOH \end{array} .$$

Per dare al metodo da me proposto la voluta generalità ho giudicato opportuno di effettuare la riduzione di perossidi appartenenti ad altro tipo, come p. es. quelli della formola :

$$\begin{array}{c} R . CO . C \text{——} C . CO . R \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ \quad\quad\quad NO\text{—}ON \end{array}$$

[1]) Berl. Berichte XXI, 2835 e seg.

e di passare in tal modo alle diossime ancora sconosciute

$$R . CO . C(NOH) . C(NOH) . CO . R .$$

In questo caso, a prima vista, si presentava una difficoltà, causata dalla presenza dei gruppi carbonilici, contenuti nella molecola di queste sostanze, giacchè, come reazione secondaria, si poteva aspettarsi che anche questi gruppi potessero venire ridotti.

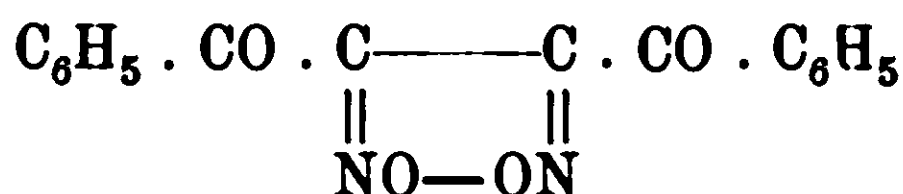
Questa difficoltà però scompare quando si pensi che Hollemann, per azione della polvere di zinco ed acido acetico sui perossidi da lui studiati, è pervenuto a γ-dichetoni.

$$R . CO . CH_2 . CH_2 . CO . R ,$$

che sono i soli prodotti di riduzione che egli ha potuto ottenere. Questo fatto dimostra come i due carbonili sieno più resistenti del residuo $=NO—ON=$, e quindi era prevedibile che anche in tal caso la riduzione del perossido alla diossima dovesse procedere in modo normale.

L'esperienza ha confermata la mia previsione.

Riduzione del perossido della dibenzoilgliossima

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CO . C\text{———}C . CO . C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ NO—ON \end{array}$$

Questo perossido venne preparato seguendo le prescrizioni date da Hollemann (1) per azione dell'acido nitrico ($d = 1,4$) sopra l'acetofenone. Il prodotto ricristallizzato dall'etere fondeva a 87°, e le sue proprietà concidevano esattamente con quelle descritte da questo autore.

La trasformazione di questa sostanza nella diossima corrispondente è un'operazione molto delicata, e per riuscirvi è necessario procedere con grandi cautele. La riduzione si effettua, anche in questo caso, in soluzione alcoolica, con polvere di zinco, impiegando la *quantità calcolata* di acido acetico. È mestieri inoltre operare a bassa temperatura, altrimenti, assieme ad una parte di sostanza

(1) Berl. Berichte XX, 3359.

inalterata, si ottengono soltanto i prodotti di una riduzione troppo profonda.

Grammi 2,5 del perossido si disciolgono, riscaldando a b. m. in 60 cc. di alcool. La soluzione viene raffreddata fino a che incominciano a separarsi cristallini della sostanza, ed allora, sollecitamente si aggiungono 4 grammi di polvere di zinco e quindi, goccia a goccia, ed agitando continuamente, 1 grammo di acido acetico glaciale, diluito con qualche cc. di alcool. Durante l'aggiunta dell'acido si deve raffreddare tenendo immersa nell'acqua la bevuta in cui si opera. Dopo aver filtrato alla pompa si aggiunge al liquido alcoolico, colorato in giallognolo, circa 1 cc. di acido cloridrico addizionato con poco alcool, ed infine si versa in molta acqua lievemente acidulata con acido cloridrico. In tal modo si separa un abbondante precipitato, quasi bianco, che viene raccolto su filtro e lavato accuratamente. Non si può, in questo caso, evaporare l'alcool, giacchè il prodotto ottenuto per tale trattamento verrebbe quasi totalmente decomposto e trasformato in una resina rosso-bruna.

Il miglior modo per purificare la nuova sostanza consiste nel scioglierla in potassa e precipitare la soluzione filtrata con anidride carbonica. Il precipitato molto voluminoso e quasi perfettamente bianco, viene lavato dapprima con acqua acidulata con qualche goccia di acido acetico e quindi con molta acqua. La sostanza, compressa fra carta asciugante, viene disciolta in poco alcool, in cui è solubilissima anche a freddo; la soluzione filtrata si abbandona ad evaporazione spontanea, oppure si determina la separazione del prodotto, aggiungendo un po' di acqua.

Il nuovo corpo si presenta in sottili aghi brillanti, che fondono a 168^0, mettendosi in ebollizione.

All'analisi si ebbero numeri, che concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{16}H_{12}N_2O_4 \ .$$

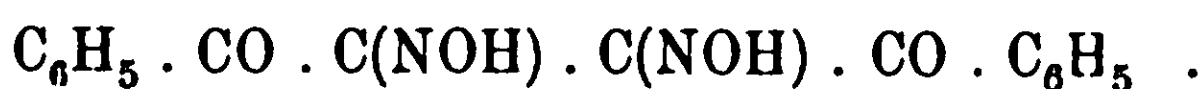
I. gr. 0,2194 di sostanza diedero gr. 0,5200 di CO_2 o gr. 0,0863 di H_2O.

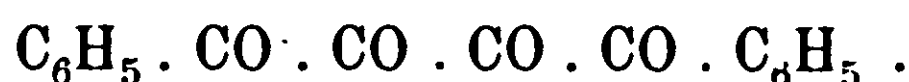
II. gr. 0,2100 di sostanza diedero cc. 17,2 di azoto a 14^0 e 764 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	64,65	—	64,86
H	4,36	—	4,05
N	—	9,83	9,46

La sostanza differisce quindi dal prodotto primitivo per una molecola d'idrogeno in più, e si può perciò ammettere che essa sia una dibenzoilgliossima, cioè una delle tre diossime corrispondenti alla formola:

$$C_6H_5 . CO . C(NOH) . C(NOH) . CO . C_6H_5 .$$

Essa si discioglie infatti, a freddo, nella potassa, con la colorazione giallo-ranciata, caratteristica degl'isonitrosochetoni; da tale soluzione viene prontamente riprecipitata dall' anidride carbonica. Sarebbe assai difficile ottenere, per altra via, una diossima di tale costituzione, partendo p. es dal corrispondente tetrachetone

$$C_6H_5 . CO . CO . CO . CO . C_6H_5 .$$

Ossidazione della dibenzoilgliossima.

Siccome la sostanza ora descritta differisce dal perossido primitivo per una molecola d' idrogeno in più, era prevedibile che per ossidazione, nelle opportune condizioni, dovesse nuovamente rigenerare il perossido.

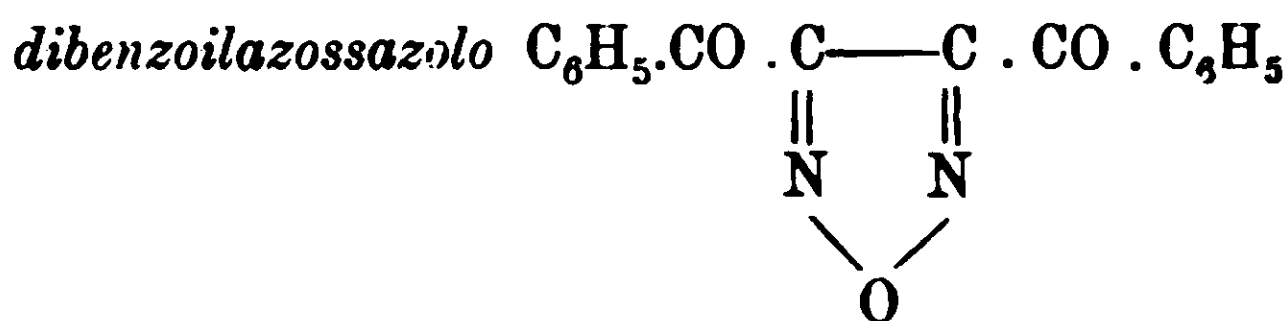
L' impiego del prussiato rosso in soluzione alcalina, in questo caso, non mi ha dato buoni risultati, perchè sembra che in tal modo la sostanza venga decomposta. Ho raggiunto invece facilmente lo scopo adoperando l'acido nitrico.

Introducendo il composto in un eccesso di acido nitrico (d=1,4) esso si trasforma prontamente in una massa pastosa, che dopo qualche istante si solidifica. Lavando il prodotto con acqua e purificandolo dall'etere si ottengono bellissimi cristalli, che fondono a 87° e che possiedono tutti i caratteri del perossido di Hollmann.

Bollendo la dibenzoilgliossima per qualche tempo con alcool,

oppure trattandola con anidride acetica, essa perde una molecola d'acqua per dare il

dibenzoilazossazolo

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CO\,.\,C{-\!\!-\!\!-}C\,.\,CO\,.\,C_6H_5 \\ \| \quad\;\; \| \\ N \quad\; N \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array}$$

Versando sopra la diossima dell'anidride acetica si nota subito un certo riscaldamento della massa, che in gran parte si discioglie; per raffreddamento si separano grandi cristalli. Si soprasatura allora con carbonato sodico onde eliminare l'eccesso di anidride acetica, ed il prodotto ben lavato si purifica dall'alcool, in cui, a freddo, è pochissimo solubile. Si ottengono in tal modo e con tutta facilità grandi cristalli, di abito prismatico, la di cui lunghezza raggiunge parecchi centimetri.

Sono quasi perfettamente incolori e fondono a 118°. La nuova sostanza è insolubile negli alcali e reagisce facilmente con la fenilidrazina per dare prodotti che non ho studiato ulteriormente.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{16}H_{10}N_2O_3\ .$$

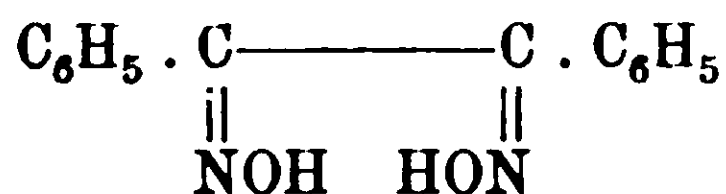
I. gr. 0,2356 di sostanza diedero gr. 0,5969 di CO_2 e gr. 0,0816 di H_2O.

II. gr. 0,2443 di sostanza diedero cc. 21,1 di azoto a 14° e 764^{mm}.

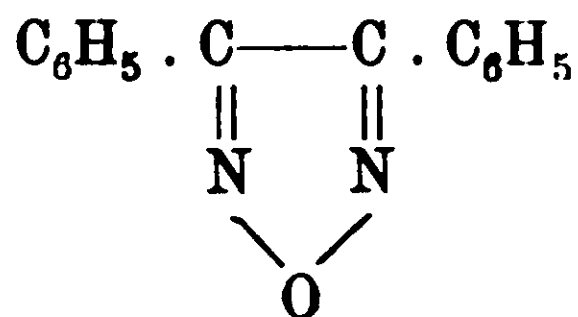
In 100 parti:

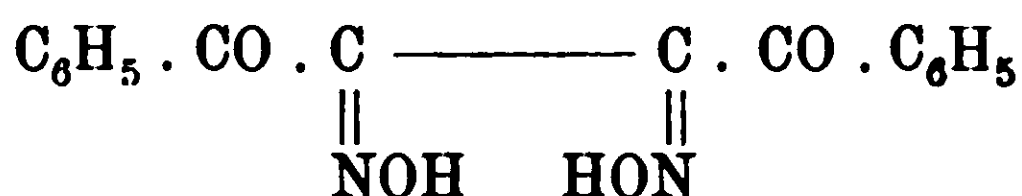
	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	69,05	—	69,06
H	3,84	—	3,60
N	—	10,45	10,07

È interessante notare a questo riguardo che anche la γ-benzildiossima, cui secondo Hantzsch e Werner [1] spetta la configurazione

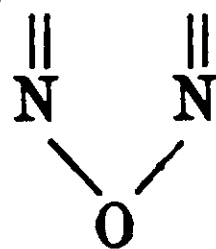
$$\begin{array}{c} C_6H_5\,.\,C{-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-}C\,.\,C_6H_5 \\ \| \qquad\quad \| \\ NOH \quad HON \end{array}$$

[1] Berl. Berichte XXIII, 21.

si discioglie nell' anidride acetica, ma in questo caso si ottiene il corrispondente derivato diacetilico, il quale soltanto quando venga trattato con un alcali si trasforma nell'anidride [1]:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C \text{---} C . C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ N \quad N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

La diossima da me ottenuta possiede invece in grado ancor maggiore la tendenza ad anidrificarsi, giacchè basta, come s' è visto, semplicemente discioglierla in anidride acetica per ottenere il dibenzoilazossazolo. È perciò giusto ammettere, sempre secondo la teoria di Hantzsch e Werner, che anche alla nuova diossima spetti una configurazione analoga:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . CO . C \text{------} C . CO . C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ NOH \quad HON \end{array}$$

In questo caso, sembra inoltre che l'azione risultiva fra il gruppo ossidrilico ed il benzoile sia maggiore di quella che viene esercitata fra ossidrile e fenile nella γ-diossima del benzile. Questo modo di vedere verrebbe inoltre confermato dal fatto che la γ-diossima del benzile, per ebollizione con alcool, si trasforma nell'isomero β; nel caso mio invece, per analogo trattamento, si ottiene la corrispondente anidride.

Diossima del dibenzoilazossazolo $C_6H_5.C(NOH).C \text{---} C.C(NOH)C_6H_5.$

$$\begin{array}{c} \| \quad \| \\ N \quad N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

Il dibenzoilazossazolo, in buona armonia con la costituzione che gli ho attribuita, si comporta ancora come dichetone, e per trattamento con idrossilammina fornisce facilmente una diossima.

A questo scopo si bolle, per un paio d'ore, la soluzione alcoolica

(1) Berl. Berichte XXII, 715.

della sostanza con eccesso di cloridrato d'idrossilamina. Si distilla una parte dell'alcool e quindi si diluisce con acqua la quale determina la separazione di un olio, che non tarda a rapprendersi in una massa cristallina. Per purificarlo lo si cristallizza ripetutamente dal benzolo, in cui non è molto solubile.

L'analisi diede numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola

$$C_{16}H_{12}N_4O_3 .$$

Gr. 0,2563 di sostanza diedero gr. 0,5851 di CO_2 e gr. 0,0968 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	62,26	62,33
H	4,19	3,90

La sostanza si presenta in aghi bianchissimi che fondono a 176°. È facilmente solubile nella potassa ; se questa soluzione si tratta con prussiato rosso, dopo qualche tempo si separa una polvere bianca, cristallina, che non ho ulteriormente esaminata.

Azione dell' idrossilamina sopra la dibenzoilgliossima.

La diossima primitiva viene disciolta nella sufficiente quantità di soluzione diluita di potassa ; vi si aggiunge un eccesso di cloridrato d' idrossilamina, reso alcalino con potassa ed il liquido si abbandona a se stesso. Dopo un paio di giorni si acidifica con acido acetico, il quale determina la separazione di un precipitato biancastro che viene lavato con acqua e quindi con alcool caldo in cui è quasi insolubile.

Si ottiene in tal modo una polvere bianchissima che fonde verso 225°. Una determinazione di azoto diede numeri che si avvicinano a quelli richiesti dalla formola :

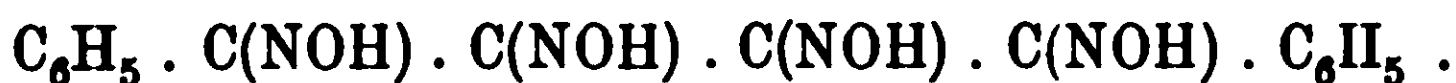
$$C_{16}H_{14}N_4O_4 .$$

Gr. 0,1818 di sostanza diedero cc. 25,4 di azoto a 10°,5 e 770^{mm}.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	17,12	17,17

La sostanza è facilmente solubile negli alcali ed è probabile che sia una delle tetraossime corrispondenti alla formola

$$C_6H_5 . C(NOH) . C(NOH) . C(NOH) . C(NOH) . C_6H_5 .$$

Mi riservo lo studio ulteriore di queste sostanze, nonchè di effettuare la riduzione di altri perossidi dello stesso tipo.

Sull'idrogenazione dei 1-fenilpirrazoli sostituiti;

nota di G. MARCHETTI.

Il comportamento speciale dell' 1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo all'idrogenazione con sodio ed alcool, cioè lo scindersi che esso fa in dimetilpirrazolo e benzina, si scosta completamente dal comportamento degli altri 1-fenilpirrazoli fin quì studiati, che danno, per la rottura dell'anello pirrazolico fra i due atomi di azoto, le basi trimetilendiamminiche sostituite.

Era perciò da studiarsi più accuratamente e uniformando le ricerche a questo nuovo comportamento, l'idrogenazione degli altri 1-fenilpirrazoli sostituiti e dello stesso 1-fenilpirrazolo. Si poteva sperare che da quest'ultimo, come si vedrà da quanto esporrò in seguito avvenire per gli 1-fenilpirrazoli sostituiti, l' idrogeno reagisse in tutti e due i modi suddetti e in tal caso si sarebbe giunti al pirrazolo libero.

1-fenilpirrazolo.

Ho sottoposto all' idrogenazione 50 gr. di fenilpirrazolo nelle condizioni accennate dal prof. Balbiano (Gazz. chim. XVIII, 354); soltanto ho adoperato un peso doppio di sodio, ossia 100 gr. Ho eseguita l'operazione servendomi dell'apparecchio descritto in altra mia Nota (Rend. Lincei, voi. VII, 2° sem., p. 373), per poter trattenere e riconoscere la benzina in caso si fosse formata. Durante l'operazione non avvertii l'odore di questa, nè il poco alcool trascinato dall'idrogeno e condensatosi nel tubo raffreddato con ghiaccio dette per aggiunta di acqua alcun intorbidamento. Scomposto l'e-

tilato sodico con acqua e sottoposto il tutto alla distillazione, ho raccolte le prime porzioni dell'alcool nelle quali si sarebbe dovuta concentrare la benzina. Queste ho di nuovo sottoposte a ripetute distillazioni, sempre raccogliendo soltanto le prime porzioni dell'alcool, per vedere di concentrare la benzina in poco volume e poi precipitarla con acqua; ma ebbi risultato negativo. Separai la trimetilenfenildiammina, trattando come indica il prof. Balbiano nella Nota suddetta, la soluzione eterea secca del fenilpirrazolo idrogenato con soluzione alcoolica di acido ossalico ed ebbi un abbondante precipitato bianco cristallino, che separai per filtrazione. Siccome da saggio appositamente istituito, mi sono accertato, che anche il pirrazolo dà un composto ossalico insolubile in etere, dovevo ricercare tale composto nel precipitato ottenuto. Per separarlo ho scomposto l'ossalato con potassa, estratto con etere, e alla soluzione eterea ho aggiunto una soluzione alcoolica di acido succinico, avendo prima osservato che il succinato di pirrazolo è solubile in etere. In tal caso precipitò soltanto il succinato della base. Dopo filtrazione e ripetuto lavamento dell'etere prima con potassa, poi con acqua ho svaporato. È rimasto un piccolo residuo oleoso che ho agitato con acqua, la quale dopo che si è chiarificata, ho decantato. Questa dava un leggero precipitato bianco con cloruro mercurico e nitrato di argento ammoniacale, ma il primo dopo qualche tempo, il secondo immediatamente annerivano. Senza dubbio era ciò dovuto alla base, che non essendo il succinato completamente insolubile, agiva da riducente. Ho tentato di eliminare la base trattando la soluzione acquosa con solfuro di carbonio per trasformarla in solfocarbammato. Ma anche in questo modo non sono riuscito ad eliminarla del tutto; sicchè non si può asserire nè la presenza nè l'assenza di piccole quantità di pirrazolo; però il fatto di non avere riscontrato benzina farebbe propendere per quest'ultimo caso.

1-fenil-3-4-dimetilpirrazolo.

Quì ci troviamo dinanzi ad un caso in cui l'idrogeno reagisce in modo assai svariato; infatti si formano tutti quasi i prodotti, che nell'idrogenazione di altri pirrazoli si riscontrano.

Oltre al pirrazolino si forma la dimetiltrimetilenfenildiammina,

si forma per separazione di benzina dimetilpirrazolo ed una parte del fenildimetilpirrazolo fissa quattro atomi d'idrogeno nel gruppo fenilico, per dare l'1-tetraidro-fenil-3-4-dimetilpirrazolo.

Per difetto di fenildimetilpirrazolo ho fatto la reazione con poca quantità di sostanza, cosicchè non ho potuto controllare quantitativamente tutti quanti i prodotti e per alcuni mi sono limitato alla constatazione qualitativa.

Gr. 8,5 di 1-fenil-3-4-dimetilpirrazolo furono idrogenati nelle condizioni esposte per il 1-fenilpirrazolo. Durante l' operazione si sentiva nettamente l'odore della benzina, che man mano si andava formando e l'alcool che trasportato dalla corrente d' idrogeno era distillato e si era raccolto nell' apparecchio refrigerante, intorbidò per l'aggiunta di acqua ed alcune goccioletto di benzina si raccolsero alla superficie.

Dopo scomposizione dell' alcoolato sodico formatosi con acqua, si sottopose il tutto alla distillazione e furono raccolte a parte le prime porzioni di alcool che distillarono. Anche queste intorbidarono per diluizione con acqua , e pure in questo caso la benzina sotto forma di piccole gocciolette si raccolse alla superficie del liquido.

Estratto con etere il residuo della distillazione per liberarlo dalla soda, fu ripetutamente lavato con soluzione acquosa di acido ossalico, in modo da estrarne la base sotto forma di ossalato.

Svaporato l' etere si riottenne il pirrazolo primitivo inalterato ed il pirrazolino che furono di nuovo sottoposti all'idrogenazione.

Le acque ossaliche riunite furono concentrate e rese alcaline con potassa. Si formò alla superficie del liquido uno strato oleoso, bruno, che si estrasse con etere. Per svaporamento di questo rimase un olio di odore pungente, che doveva essere in gran parte costituito dalla trimetilendiammina sostituita. Non potendosi per la poca quantità isolare la base pura, si convertì in composto solfocarbammico. Perciò il prodotto greggio sospeso in acqua fu trattato con solfuro di carbonio ; dopo viva agitazione fu scaldato a bagno maria per scacciare l'eccesso di solfuro adoperato e si aggiunse quindi tanto alcool che a caldo restasse tutto disciolto. Per il raffreddamento si formarono delle gocciolette oleose che in parte cristallizzarono in ciuffi , cristallizzazione caratteristica dei solfocarbammati di tali basi trimetileniche. Filtrato alla pompa e ri-

cristallizzato tal prodotto dall' alcool, ne feci una determinazione di azoto.

Gr. 0,1840 di sostanza dettero cc. 20 di azoto a 13°,4 ed alla pressione di 755^{mm},13 a 0°:

	trovato	calcolato per $CS\langle{}^{NHC^3H^4(CH^3)^2NHC^6H^5}_{SHNH^2C^3H^4(CH^3)^2NHC^6H^5}$
N	12,69	12,50

Il composto è adunque il trimetiltrimetilenanilsolfocarbammato di dimetiltrimetileufenildiammina. È un corpo che cristallizza in aghi bianchi splendenti raggruppati a sfera, fonde imbrunendo a 210°.

Il liquido filtrato per separare il solfocarbammato doveva contenere il dimetilpirrazolo, il quale non subisce nessuna alterazione per riscaldamento con solfuro di carbonio. Scacciato l'alcool a bagnomaria e avendo ripreso con acqua, si sono liberate delle gocciole oleose che si separano per filtrazione. Si agitò questa soluzione acquosa con etere. Disseccato questo e svaporato, rimase un leggero residuo liquido, denso, incoloro, che non cristallizzò. Essendo in così tenue quantità, mi sono dovuto accontentare di constatare in esso le reazioni generali dei pirrazoli che hanno l' NH libero, le quali nettamente ho avute. Infatti la soluzione acquosa precipitò con nitrato d' argento ammoniacale e con cloruro mercurico e la soluzione eterea, trattata con soluzione pure eterea di acido picrico, dette un picrato cristallizzato in piccoli aghi del tutto simili a quelli che dà il picrato del 3-5-dimetilpirrazolo, fondenti fra 155-156°, mentre il picrato di quest'ultimo fonde fra 158-159°.

Con ciò è abbastanza dimostrato che siano avvenute tutte e due le reazioni di scissione, l'una delle quali conduce alla base, l'altra al dimetilpirrazolo per eliminazione di benzina. Ora si doveva constatare la presenza del tetraidrofenildimetilpirrazolo nel residuo dell' idrogenazione rimasto in soluzione nell' etere, dopo il trattamento con acido ossalico. Questo residuo doveva essere costituito dal poco dimetilfenilpirrazolo rimasto inalterato, dal pirrazolino corrispondente e dal composto ricercato. Il pirrazolino si constatava facilmente per la reazione colorata cogli ossidanti, la quale dava abbastanza netta; ma una separazione qualsiasi era resa impossibile, per la poca quantità di sostanza. Il tetraidroderivato, come

il suo isomero il tetraidrofenil-3-5-dimetilpirrazolo, sospeso in acqua doveva per aggiunta di permanganato di potassio ossidarsi a freddo energicamente e con svolgimento di calore; ma in questo caso questa reazione non mi dimostrava la sua presenza, poichè anche i pirrazolini reagiscono in tal modo. Però poteva facilmente riconoscerlo per i prodotti che dava all'ossidazione, poichè come fa il suo isomero sopramenzionato doveva scindersi in 3-4-dimetilpirrazolo ed acido adipico.

Ossidai quindi il tutto sospeso in acqua aggiungendo a freddo una soluzione di permanganato di potassio a piccole porzioni, finchè vidi che la reazione era cessata, cioè finchè il liquido rimase colorato dal permanganato permanentemente. Per non aver perdite estrassi il tutto con etere, il quale dopo svaporamento lasciò un residuo oleoso in parte solubile in acqua. Dopo aver separato dalla soluzione acquosa il poco olio insolubile, precipitai con nitrato di argento ammoniacale. Ebbi un precipitato bianco fioccoso, che lavato e disseccato sull'acido solforico dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2298 lasciarono alla calcinazione gr. 0,1214 di argento.

	trovato	calcolato per $C^3H(CH^3)^2N^2Ag$
Ag	52,82	53,20

Tale determinazione mostra chiaramente che ci si trovava in presenza del composto argentico del 3-4-dimetilpirrazolo.

Il liquido alcalino dopo estrazione con etere doveva soltanto contenere l'acido adipico. Difatti filtrato dagli ossidi del manganese, acidificato con acido cloridrico ed estratto con etere, dopo svaporamento di questo rimase una leggera crosta cristallina bianca. Però la poca quantità non mi permise purificarlo e all'analisi non ebbi buoni risultati Tuttavia credo che questi fatti autorizzino ed ammettere, che l'1-fenil 3-4-dimetilpirrazolo, trattato con sodio ed alcool, reagisca anche nel senso di fissare quattro atomi d'idrogeno al gruppo fenilico, per dare l'1-tetraidrofenil-3-4-dimetilpirrazolo.

Ho pure tentato l'idrogenazione di 1-fenilpirrazolo, il quale al posto dei due metili dell' 1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo aveva due gruppi fenilici, ossia del trifenilpirrazolo, per vedere se la massa

maggiore dei gruppi sostituenti avesse influito sull'andamento della reazione, difatti in questo caso non ho potuto constatare altro prodotto, se non che il pirrazolino descritto da Knorr (Berl. Ber. **21**, 1206).

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Azione dell' acido jodico sull' acido malonico. L' acido trijodoacetico;

di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 10 aprile 1893*).

Proseguendo le mie ricerche sull' azione dell' acido jodico sopra alcune sostanze organiche, ho ritenuto opportuno, anche per rendere le mie esperienze più sistematiche, di studiare dapprima il comportamento di alcuni acidi bicarbossilici della serie alifatica rispetto al questo reattivo.

In questa breve comunicazione mi limiterò a descrivere sommariamente la reazione fra acido jodico ed acido malonico, reazione che mi ha condotto alla scoperta dell'*acido trijodoacetico.*

Si disciolgono 5 gr. di acido jodico in 20 cc. d' acqua e la soluzione bollente viene versata sopra 5 gr. di acido malonico. Si riscalda finchè l'effervescenza incomincia a farsi molto viva e quindi si raffredda prontamente con acqua. Abbandonando a se stessa la soluzione limpida in tal modo ottenuta, dopo 2-3 giorni di riposo, si separano cristalli gialli, splendenti, che vengono raccolti, lavati e seccati sopra acido solforico.

Il prodotto si presenta sotto forma di pagliette splendenti, colorate in giallo intenso. La sostanza pura è perfettamente priva di odore e verso 150^0 fonde con forte sviluppo gassoso; però già sotto 100^0 incomincia a colorarsi in giallo bruno.

I numeri dati dall'analisi conducono alla formola :

$$CJ_3 . COOH$$

I. gr. 0,3501 di sostanza diedero gr. 0,0698 di CO_2 e gr. 0,0097 di H_2O.

II. gr. 0,3232 di sostanza diedero gr. 0,5182 di AgJ.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	5,44	—	5,47
H	0,30	—	0,22
J	—	86,64	86,85

L'acido trijodoacetico, allo stato secco, è abbastanza stabile. A contatto però anche dei solventi anidri libera jodio, e riscaldato con acqua si trasforma prontamente in jodoformio.

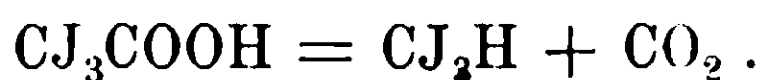
Questa reazione diventa molto elegante, specialmente quando si impieghi l'acido acetico. Versando in un tubo da saggio un po' di acido acetico sopra una piccola quantità dell' acido trijodurato e riscaldando, questo dapprima si scioglie colorando il liquido in rossastro per un poco di jodio che si libera, si nota effervescenza e quindi, tutto d' un tratto, il liquido limpido diventa opaco o si separano in grande copia squame splendenti di jodoformio.

Gr. 0,1970 di sostanza diedero gr. 0,3520 di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per CJ_3H
J	96,55	96,70

Evidentemente questa scissione si può rappresentare con l' eguaglianza :

$$CJ_3COOH = CJ_3H + CO_2 \, .$$

Trattato con carbonato sodico, a freddo, l' acido trijodoacetico si tappezza di bollicine gassose e si trasforma in jodoformio.

Variando le condizioni dell' esperienza si può invece ottenere facilmente e con buon rendimento, l'*acido bijodoacetico.*

Se si mescola una soluzione acquosa di acido jodico (5 gr. in 25 cc. d'acqua) con 5 gr. di acido malonico e si riscalda la soluzione, incomincia tosto una vivissima effervescenza che poi prosegue spontaneamente. Quando la reazione è terminata, per raffreddamento, si separa una polvere giallognola, costituita da acido trijodoacetico impuro. Le acque madri, riscaldate nuovamente fino

all'ebollizione, lasciano poi depositare bellissimi aghi, lievemente colorati in giallo, di acido bijodoacetico. Questo acido venne scoperto da Perkin e Duppa [1], i quali l'ottennero partendo dall'etere bijodoacetoacetico

$$CH_3 . CO . CJ_2 . COOC_2H_5 .$$

Però questi chimici non dànno l'analisi nè il punto di fusione del prodotto da loro ottenuto, limitandosi a studiarne alcuni sali.

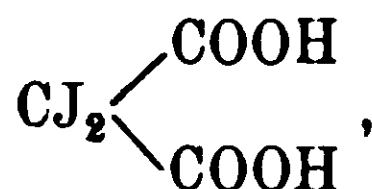
L' acido bijodoacetico, ottenuto nel modo poc' anzi descritto, si presenta in aghi giallo-chiari, che possono raggiungere la lunghezza di parecchi centimetri. Fondono a 110^0 in un liquido bruno e nei carbonati alcalini si disciolgono con viva effervescenza.

Gr. 0,4269 di sostanza diedero gr. 0,6416 di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $CHJ_2 . COOH$
J	81,22	81,41

La formazione di questi due prodotti per azione dell'acido jodico sopra l'acido malonico si può spiegare ammettendo che dapprima si formi l'acido bijodomalonico

$$CJ_2\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases},$$

il quale, senza dubbio, dev'essere molto instabile, per cui non mi è stato possibile finora di ottenerlo.

Questa sostanza perdendo anidride carbonica darebbe luogo a formazione di acido bijodoacetico

$$CHJ_2 . COOH \quad ;$$

per ulteriore azione poi dell' acido jodico sopra l' acido bijodomalonico potrebbe trarre origine l'acido trijodoacetico. Non mi sembra probabile, ammettere che questa sostanza si formi per azione dell'acido jodico sopra l'acido bijodoacetico, giacchè mettendo a rea-

(1) Liebig's Annalen, 117, 351.

gire queste due sostanze non si osserva che separazione di jodio. In questi due specchietti sono riunite le principali proprietà fisiche degli acidi jodoacetici e quelle dei derivati trialogenati dell'acido acetico.

Nome	Colore	p. fusione	
Acido monojodoacetico	incoloro	82°	Perkin e Duppa
„ dijodoacetico . .	giallo-chiaro	110°	„ „
„ trijodoacetico . .	giallo-carico	150°	Angeli

Acido tricloroacetico	p. fus.	52°,3
„ tribromoacetico	„	135°,0
„ trijodoacetico	„	150°,0

L'acido trijodoacetico è, senza dubbio, il più instabile fra tutti e per questa ragione esso era rimasto finora sconosciuto. L'azione dell'acido jodico sui composti organici fa quindi prevedere la possibilità di preparare molte altre nuove sostanze jodurate.

Sull' acido omotereftalico;

di M. FILETI e G. BALDRACCO.

(*Giunta il 26 marzo 1893*).

Nell'agosto del 1890 uno di noi assieme con Basso [1] descrisse l' acido omotereftalico ottenuto per ossidazione dell' omocuminico con acido nitrico; nel fare tale pubblicazione però passò inosservata una memoria di Mellinghoff del dicembre 1889 [2] nella quale è

(1) Fileti e Basso, Gazz. chim. XXI, 61.
(2) Berichte XXII, 3207.

parola di un acido omotereftalico avuto come ultimo prodotto della saponificazione del cianuro di *p*-cianobenzile $CN . C_6H_4 . CH_2CN$.

L'acido bibasico $C_9H_8O_4$ proveniente dall'ossidazione dell'omocuminico $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . COOH$ deve considerarsi *a priori* come identico con quello che risulta dalla saponificazione del nitrile sopracennato, poichè, secondo tutte le probabilità, l'isopropile si deve ossidare in carbossile. L'identità delle amidi preparate dagli acidi delle due diverse provenienze risulta infatti dai punti di fusione trovati rispettivamente a 235° e a 236-237°, però il Meilinghoff attribuisce al suo acido omotereftalico il punto di fusione 285-288°, mentre il corpo descritto da uno di noi con Basso si fonde a 237° con parziale sublimazione, e cristallizza dall' acqua bollente in aghi o laminette molto splendenti. Noi abbiamo quindi creduto opportuno di preparare l'acido omotereftalico dal cianuro di *p*-cianobenzile onde esaminarne le proprietà.

Il *p*-toluonitrile, ottenuto col metodo di Sandmeyer secondo le indicazioni di Baeyer e Tutein [1], fu trasformato nel cloruro di *p*-cianobenzile e poi nel corrispondente cianuro $CN . C_6H_4 . CH_2CN$ seguendo le prescirzioni date da Mellinghoff. La saponificazione del cianuro avviene in modo lento e incompleto per ebollizione con acido cloridrico in apparecchio a ricadere, ma facilmente riscaldando per 4 ore in tubi chiusi alla temperatura di 130° con acido cloridrico fumante.

Il prodotto della reazione cristallizzato dall' acqua bollente si divide in due parti: l' una, in piccolissima quantità, difficilmente solubile; l'altra costituisce la porzione principale, si scioglie abbastanza facilmente a caldo e si deposita pel raffreddamento del liquido in cristalli non ben definiti.

Quest'ultima sostanza fu riconosciuta identica con l'acido omotereftalico ottenuto dall' omocuminico e si fonde a 237° malgrado che sia accompagnata da un po' della parte meno solubile la quale non si può allontanare per successive cristallizzazioni dall'acqua o dall' acqua alcoolica. Si riesce ad averla quasi pura sciogliendola in molta acqua, lasciando raffreddare completamente il liquido, e concentrandolo sino a piccolissimo volume; ma anche ripetendo diverse volte tale trattamento, resta sempre inquinata da piccole

[1] Berichte XXII, 2178.

quantità del corpo meno solubile, che al microscopio si mostra aderente ai cristalli, ma che, avendo una composizione molto vicina a quella dell' acido omotereftalico, non ha influenza sui risultati dell'analisi, i quali conducono alla formola $C_9H_8O_4$.

Il punto di fusione di quest' acido omotereftalico si mantiene, dopo le ripetute purificazioni, a 237-238°. L' unica differenza che presenti da quello ottenuto per ossidazione dell'acido omocuminico, è il debole potere di cristallizzazione, dovuto probabilmente alla presenza della impurezza sopra accennata.

Per togliere ogni dubbio, pregammo anzitutto il Prof. La Valle di esaminare cristallograficamente le due sostanze: egli ci partecipò, del che gli rendiamo vive grazie, che sebbene non misurabili goniometricamente nello stato nel quale le ricevette, sono otticamente identiche, e probabilmente monocline.

Inoltre preparammo il sale di bario dell'acido ottenuto col metodo di Mellinghoff, e vi riscontrammo una molecola d' acqua di cristallizzazione che va via soltanto al disopra di 150°, come precisamente avviene per l'omotereftalato di bario dall' acido omocuminico.

Gr. 0,4986 di sale perdettero a 220° gr. 0,0313 di acqua e diedero gr. 0,3439 di solfato baritico.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_9H_6O_4Ba + H_2O$
Acqua	6,27	5,40
Bario	40,57	41,14

Finalmente, a maggior conferma della identità, abbiamo nitrato l' acido omotereftalico dal cianuro di *p*-cianobenzile, ed abbiamo ottenuto il nitrocomposto fusibile a 222-223°, identico con quello descritto da uuo di noi e Cairola [1].

L' acido omotereftalico dal cianuro di *p*-cianobenzile si fonde dunque a 237-238° e non a 285-288°, ed è identico con quello preparato dall' acido omocuminico; lo si ottiene però difficilmente allo stato di completa purezza, mentre che dall'acido omocuminico lo si ha purissimo ed in quantità molto prossima alla teorica (gr. 4 da gr. 5).

[1] Gazz. chim. XXII, 389.

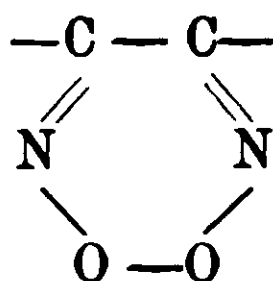
La sostanza poco solubile nell'acqua, che si forma in piccolissima quantità nella saponificazione del nitrile, non contiene che carbonio, idrogeno e ossigeno, ed è una polvere cristallina, fusibile a 281°. La abbiamo purificata per cristallizzazione dall'alcool acquoso, e ne abbiamo avuto appena da fare un'analisi, dalla quale risulta che contiene 63,87 % di carbonio e 5,79 % di idrogeno; pare dunque che sia più ricca in carbonio ed idrogeno dell'acido omotereftalico (C 60,00; H 4,44), ma non possiamo asserirlo con piena certezza perchè non siamo sicuri della purezza della sostanza analizzata.

Torino. Laboratorio di Chimica della R. Università. Marzo 1893.

Sopra i prodotti di ossidazione di alcune sostanze che contengono il gruppo $C_2N_2O_2$;

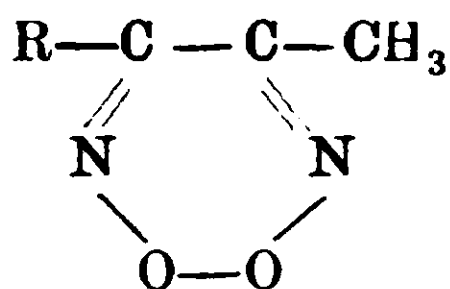
di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 10 aprile 1893*).

Il comportamento chimico dei composti contenenti il gruppo [1]:

finora, si può dire, non era stato oggetto di studio. Si conosceva il loro modo di formazione ed in pochi casi i prodotti di decomposizione, ma mancavano le prove per poter considerare il gruppo $C_2N_2O_2$ come un nucleo eterociclico speciale.

Per questo motivo ancora l' anno scorso io aveva intrapreso lo

[1] Sarebbe necessario, anche per ragione di brevità, di dare un nome a questo nucleo: prima di farlo attendo però le deliberazioni che la Commissione internazionale prenderà relativamente alla nomenclatura dei composti eterociclici.

studio dei prodotti di ossidazione che si possono ottenere da alcuni derivati aromatici della formola generale [1]:

Fin d'allora ho io fatto vedere come in tal modo, generalmente, si formino gli acidi aromatici:

R . COOH ;

operando però nelle opportune condizioni, si ottiene invece un'altra sostanza azotata, che rimane sempre la stessa, qualunque siano i gruppi che sostituiscono gli atomi d'idrogeno nol residuo R. Lo stesso prodotto si forma infatti p. es. dai perossidi derivanti dall'isosafrolo, bromoisosafrolo, nitroisosafrolo, e così pure da quelli provenienti dall'isapiolo, nitroisapiolo ecc.

Questo fatto conduce necessariamente ad ammettere che la sostanza, un acido, cui in tal modo si arriva, debba prendere origine per distruzione del residuo aromatico.

Per le mie ricerche sono partito dal perossido che si ottiene dall'isosafrolo, il quale, senza dubbio, è il più facilmente accessibile ed il meno costoso. A 4 gr. del perossido, sospeso in 800 cc. di acqua bollente, resa leggermente alcalina con qualche goccia di potassa, si fa arrivare poco a poco una soluzione pure bollente di 28 gr. di permanganato disciolti in 1600 cc. di acqua.

Si riscalda a fuoco diretto fino a che tutto il permanganato è scomparso. Si separa allora il perossido di manganese ed il liquido limpido e quasi incoloro, viene concentrato a piccolo volume. Si acidifica con acido solforico e si estrae ripetutamente con etere. Per evaporazione di questo solvente rimane una massa cristallina, che si secca nel vuoto, affinchè perda la maggior parte dell'umidità, e quindi si spreme fra carta asciugante. Il prodotto si discioglie in molto benzolo e si concentra fino a piccolissimo volume. È necessario operare a questo modo, perchè la sostanza trattiene

(1) Gazz. chim. XXII, II, pag. 445; Angeli e Bartolotti, ibid., pag. 493.

tenacemente un po' d' acqua, che solo in tal guisa si riesce ad eliminare completamente. I cristalli vengono poi purificati per ulteriori cristallizzazioni dal benzolo, e si ottengono così facilmente grandi aghi appiattiti e privi di colore.

La sostanza pura non è molto solubile nel benzolo e nel cloroformio a freddo; è molto solubile nell'acqua, solubilissima nell'alcool, etere, etere acetico; quasi insolubile nell'etere petrolico. Dalle soluzioni acquose concentratissime, si separa sotto forma di grandi tavole.

Nei carbonati alcalini si discioglie con viva effervescenza. Il punto di fusione di questa sostanza, varia a seconda del solvente da cui si separa, oppure se si trova allo stato secco; per es.:

dal benzolo	fonde a 47°
dall'acqua	„ a 62°
seccata nel vuoto	„ a 92°.

All'analisi della sostanza, seccata nel vuoto fino a peso costante, si ebbero numeri che conducono alla formola:

$$C_4H_4N_2O_4 .$$

I. gr. 0,1821 di sostanza diedero gr. 0,2214 di CO_2 o gr. 0,0500 di H_2O.

II. gr. 0,1828 di sostanza diedero cc. 29,2 di azoto a 7° e 763 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	33,15	—	33,33
H	3,05	—	2,77
N	—	19,63	19,44

Dal benzolo si separa con notevole quantità di solvente di cristallizzazione; anche all'aria i cristalli, dapprima trasparentissimi, facilmente sfioriscono e si fanno opachi; per questo motivo non mi è stato possibile di determinare esattamente la quantità di benzolo che essi possono trattenere.

Considerando la costituzione del composto da cui si è partiti,

sorge naturale l' idea che esso si formi con scissione dell' anello aromatico, nel senso rappresentato dal seguente schema :

dimodochè al nuovo acido potrebbe spettare la costituzione :

```
CH3 . C — C . COOH
     //     \\
    N        N    .
     \      /
      O——O
```

Per dimostrare l' esattezza di questa struttura ho seguito una via indiretta che conduce subito alla soluzione del problema. Era prevedibile infatti che lo stesso acido dovesse potersi ottenere anche sinteticamente, partendo, per es., dall' acido α-β-diisonitrosobutirrico di M. Ceresole e G. Koeckert (1) (acido metilsingliossimcarbonico di Nussberger) (2) :

```
CH3 . C————————C . COOH
      ||         ||
      N.OH   HO.N
```

Il prodotto da me ottenuto differisce, come si vede, da quest'ultimo per una molecola d'idrogeno in meno. Si trattava quindi di ossidarlo. L' acido diisouitrosobutirrico venne preparato seguendo esattamente la prescrizione data da Nussbergor, per azione della idrossilammina sopra l' etere nitrosoacetoacetico ; ho saponificato l'etere con soda concentrata, e l' acido ottenuto venne lavato con cloroformio. L'azione del prussiato rosso che, in generale, effettua assai bene questo genere di ossidazioni, sopra la soluzione alcalina del sale non mi ha dato buoni risultati.

(1) Berl. Berichte XVII, 89.
(2) Ibid., XXV, 2142.

Ho raggiunto invece lo scopo impiegando l' acido nitrico. Versando l'acido diisonitrosobutirrico in acido nitrico (d = 1,45), raffreddato con neve, esso si discioglie colorando il liquido in rosso bruno e contemporaneamente si sviluppano vapori rossi in grande copia. Si neutralizza la maggior parte dell' acido con carbonato sodico e si estrae con etere. Si ottiene in tal modo una sostanza, che purificata nel modo sopra indicato, si mostra perfettamente identica a quella ottenuta per l'altra via.

Gr. 0,1885 di sostanza diedero cc. 31 di azoto a 10° e 751 mm.

In 100 parti :

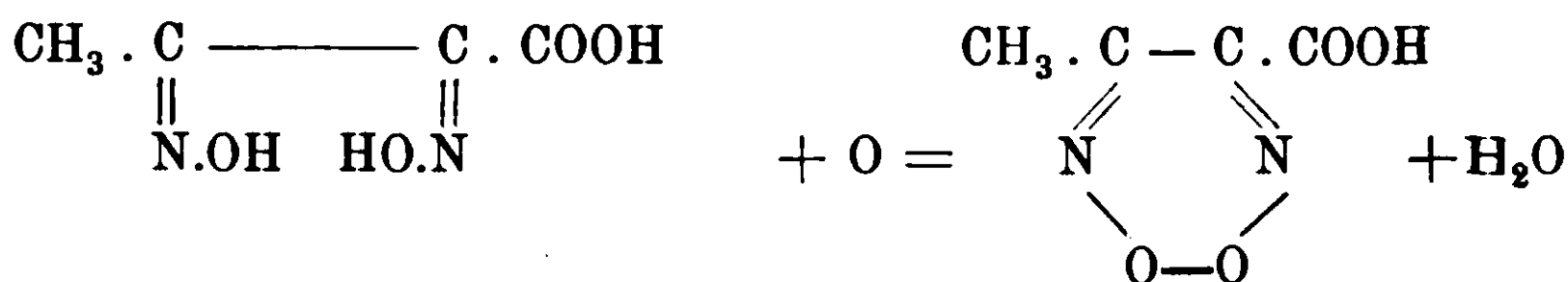
	trovato	calcolato per $C_4H_4N_2O_4$
N	19,68	19,44

La natura di questo prodotto porta inoltre, come si vede, una nuova conferma alla formola di struttura, che io ho assegnato alle sostanze :

$$R . C_3H_3 . N_2O_2 ,$$

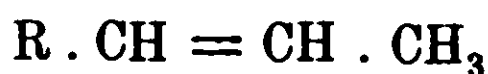
cho si ottengono per azione dell' acido nitroso sopra i composti aromatici a catena laterale propenilica.

La formazione del nuovo acido, dall' acido diisonitrosobutirrico, si può rappresentare con l'eguaglianza :

$$\begin{array}{l} CH_3 . C \text{———} C . COOH \\ \quad \| \qquad\quad \| \\ \quad N.OH \quad HO.N \end{array} + O = \begin{array}{c} CH_3 . C - C . COOH \\ // \qquad \backslash\backslash \\ N \qquad\quad N \\ \backslash \qquad / \\ O—O \end{array} + H_2O$$

È notevole il fatto, che le sostanze contenenti il gruppo $C_2N_2O_2$, le quali si mostrano così sensibili all'azione dei riducenti, presentino invece all' azione degli agenti ossidanti una stabilità superiore a quella del nucleo aromatico.

Ciò dimostra come realmente la combinazione $C_2N_2O_2$ ha i caratteri di uno speciale nucleo eterociclico.

L' anno scorso ho fatto vedere come per azione del nitrito sodico ed acido acetico, facilmente dai derivati aromatici a catena propenilica :

$$R . CH = CH . CH_3$$

si ottengono, con sviluppo di calore, composti cristallini delle formole generali :

$$R . C_3H_5 . N_2O_3 \quad e \quad R . C_3H_3 . N_2O_2 .$$

Per analogo trattamento invece dei composti aliilici :

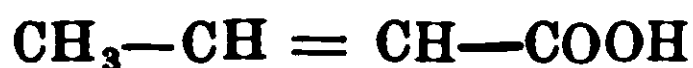
$$R . CH_2—CH = CH_2 ,$$

non si nota sensibile innalzamento di temperatura e la sostanza rimane in gran parte inalterata. È probabile, che i prodotti che in tali condizioni si possono formare sieno molto instabili (1).

Per questa e per altre ragioni che esporrò quanto prima, sembra che i composti a lacune, i quali di preferenza addizionano acido nitroso, sieno quelli che contengono due doppi legami direttamente connessi :

$$—CH = CH—CH = CH—$$

dei quali uno può far parte anche di un anello chiuso. Io ho trovato per es., che mentre l'acido crotonico :

$$CH_3—CH = CH—COOH$$

non addiziona l' acido nitroso, l' acido sorbinico, il quale, secondo Fittig (2) ha la costituzione :

$$CH_3 . CH = CH—CH = CH . COOH ,$$

dà facilmente un mononitrosito.

---

(1) A questo riguardo ho già intrapreso delle ricerche per vedere se anche composti contenenti un solo doppio legame, nelle opportune condizioni, sieno in grado di addizionare l' anidride nitrosa ed ho potuto ottenere p. es. dal safrolo una sostanza, che si scompone verso 130°.

(2) Liebig's Annalen, Fittig e Barringer, 161, 307; Kachel e Fittig, 168, 276. Berl. Berichte, XXIV, 82.

Il fenantrene quale solvente nelle determinazioni dei pesi molecolari col metodo di Raoult;

memoria di F. GARELLI e A. FERRATINI.

(Giunta il 10 aprile 1893).

Lo scorso anno [1], abbiamo studiato il comportamento crioscopico dell'indole e di sostanze analoghe rispetto alla naftalina come solvente e dalle nostre esperienze è risultato, che l'indolo, come pure l'indene, non abbassa il punto di congelamento di quel solvente nella misura richiesta dalla teoria: bensì si ripeteno per tali soluzioni le notevoli anomalie osservate da Magnanini [2] per le soluzioni benzoliche di pirrolo. Il fenomeno venne da noi attribuito al formarsi di soluzioni solide secondo una recente teoria enunciata da van't Hoff [3]: a ciò eravamo indotti specialmente dalla spiccata analogia esistente tra la costituzione chimica del pirrolo e dell' indolo con quella rispettivamente del benzolo e della naftalina. Ed effettivamente riuscimmo a dimostrare con l'esperienza, che facendo congelare le soluzioni di indolo in naftalina non si separa il puro solvente, ma bensì l'indolo cristallizza con la naftalina. Seguendo il concetto teorico, che ci aveva guidati in tale genere di ricerche, prevedevamo, nella memoria già citata, che il carbazolo avrebbe formato esso pure una soluzione solida, quando fosse disciolto nell' idrocarburo, il quale, per costituzione chimica sta ad esso nella medesima relazione, che passa tra pirrolo e benzolo e tra indolo e naftalina. Questo idrocarburo è il fenantrene; oggetto delle ricerche comunicate in questa nota fu appunto il verificare se la previsione da noi fatta lo scorso anno fosse confermata dall' esperienza.

Tale conferma non potevamo sperare più esplicita: imperocchè il carbazolo non si limita a dare abbassamenti nel punto di congelamento del fenantrene minori di quelli richiesti dalla teoria, ma addirittura ne innalza il punto di fusione. Questo fatto, dopo

(1) Gazz. chim. XXII, 245.
(2) Idem XIX, 141.
(3) Zeitschrift für Phys. Chemie, V, 322.

le ricerche di A. van Bijlert [1] e quelle di Küster [2], si deve ascrivere, senza bisogno di ulteriori dimostrazioni sperimentali, alla contemporanea cristallizzazione del solvente colla sostanza disciolta in proporzioni tali da formare una soluzione solida di concentrazione maggiore di quella della soluzione impiegata.

Sebbene la questione propostaci fosse in tal modo già risoluta, pure abbiamo creduto conveniente sperimentare più estesamente il comportamento del fenantrene quale solvente per determinazioni crioscopiche, per ricercarne così la costante di depressione molecolare. Sopratutto poi ci sembrava interessante verificare se l'anomalia osservata pel carbazolo cessasse in qualcuno dei suoi derivati, come generalmente si constatò nelle serie pirrolica ed indolica. La prima difficoltà presentatasi nell'esecuzione del nostro lavoro era quella di ottenere il solvente puro. Non ci fu possibile trovare in commercio del fenantrene purissimo quale richiedeva il nostro scopo. Abbiamo perciò dovuto assumere il lungo e penoso compito di purificare 1 Cg. e mezzo di fenantrene, proveniente dalla fabbrica di Kahlbaum, il quale però conteneva notevoli quantità di antracene, nonchè di altre impurità che gli comunicavano allo stato fuso un colore giallognolo.

Che la purificazione del fenantrene non sia molto facile si trova già accennato nella letteratura da parecchi sperimentatori e più ancora lo si può dedurne dal punto di fusione non concordante assegnatogli da essi. Graebe [3] di fatto in un primo lavoro diede al fenantrene il punto di fusione di 105°; ma egli stesso in seguito purificando meglio il prodotto col farne e scomporne poscia la combinazione picrica, ammise, che il primo prodotto non era sufficientemente puro e affermò invece che il fenantrene fonde a 100°. Fittig ed Ostermeyer [4] tenendo un modo analogo di purificazione stabilirono la temperatura di fusione tra 99 e 100°. Quasi contemporaneamente però Hayduck [5] asserì che il fenantrene ottenuto dalla scomposizione della combinazione picrica, per quanto cristallizzato non si riesce a purificare completamente; di fatto il punto di

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 343.
(2) Zeitschrift für Phys. Chemie, VIII, 585.
(3) Berichte **5**, 933. Liebig's Annalen, **167**, 136.
(4) Liebig's Annalen **166**, 336.
(5) Liebig's Annalen **167**, 179.

fusione oscilla sempre e nell'analisi si trova troppo idrogeno. Egli propose di eliminare le impurità riscaldando la soluzione acetica del fenantrene con poco cromato di potassa durante un giorno a b. m. Così operando arrivò ad un prodotto, che fondeva costantemente a 96°. Questo risultato di Hayduck pare il più attendibile, perchè confermato da Ostermeyer [1], il quale ottenne il fenantrene puro scomponendone con potassa alcoolica il composto bibromurato e dal fatto che pure a 96° fonde il fenantrene, ottenuto dal fenantrenchinone puro riscaldato con polvere di zinco. Tuttavia troviamo più recentemente altri sperimentatori i cui risultati sono ancora discordanti. Schmidt [2] per esempio, purificando con successive distillazioni 40 Cg. di fenantrene e poi cristallizzandolo dà il p. di fusione 98-99° e Wense [3] combinando opportunamente le cristallizzazioni dal toluolo con quelle dell'alcool arrivò ad un prodotto che fonde tra 97-99°. R. Schiff [4] che ne determinò alcune costanti fisiche dà al fenantrene il punto di fusione di 100°,5.

Noi abbiamo purificato il fenantrene di Kahlbaum, che fondeva pure verso 100°, combinando insieme i due metodi di purificazione proposti da Wense e da Hayduck.

Seguendo le prescrizioni di Wense abbiamo sciolto 3 parti di fenantrene in 5 parti di toluolo bollente e poscia raffreddata la soluzione a 10°. Si separano così dei cristalli nei quali è contenuto in proporzione maggiore l'antracene. Sul residuo della distillazione del toluolo tale operazione venne ripetuta altre due volte. Il prodotto così ottenuto per quanto cristallizzato dall' alcool ci dava ancora per fusione un liquido giallo-verdognolo ed il punto di fusione non era netto. Epperò lo assoggettammo ad una parziale ossidazione nel modo consigliato da Hayduck. Dopo questo trattamento ed un altro con nero animale, il prodotto fu cristallizzato ancora per 4 volte dall' alcool assoluto. Riuscimmo così ad avere soltanto 180 gr. di fenantrene purissimo, che fondeva a 96°,25 dando origine ad un liquido perfettamente incoloro. Il punto di fusione del fenantrene è quindi realmente quello trovato da Hay-

(1) Berichte, VII, 1090.
(2) Berichte, XII, 1159.
(3) Berichte XIX, 761.
(4) Liebig's Annalen, 223, 262.

duck e confermato recentemente da Miolati. I punti di fusione più elevati dati dagli altri sperimentatori e che forse vennero ritenuuti da essi, come si fa in genere, più esatti, sono senza dubbio dovuti alla circostanza, che l'impurità la quale più comunemente accompagna il fenantrene e dalla quale difficilmente lo si libera del tutto, è l'antracene, il quale, come dimostreremo, ne innalza il punto di fusione.

Il fenantrene si presta assai bene quale solvente per determinazioni di punti di congelamento. Eseguimmo lo nostre esperienze con lo stesso semplicissimo apparecchio usato per le analoghe determinazioni fatte con la naftalina. È però in special modo conveniente, che il tubo, nel quale si fa avvenire il congelamento delle soluzioni, sia a pareti sottili, perchè venguno trasmesse rapidamente e con regolarità le variazioni di temperatura, che si fanno avvenire nel bagno esterno di acqua salata. La temperatura di questo bagno deve essere mantenuta tra mezzo ed un grado al disotto del punto di congelamento della soluzione. Così operando si ottengono dei sovraraffreddamenti di due a tre decimi di grado e la lettura dei punti di congelamento si fa quindi con grande esattezza. Soltanto a concentrazioni piuttosto elevate, le letture diventano alquanto più incerte, specialmente per la difficoltà di far sovraraffreddare la soluzione. Non essendo noto il calore latente di fusione del fenantrene, bisognava dedurne la costante di depressione molecolare con l'esperienza. Applicando la relazione empirica, che il Raoult trovò esistere tra la costante di depressione ed i pesi molecolari dei solventi, si dedurrebbe una costante uguale a

$$178 \times 0{,}62 = 110{,}36 .$$

Questo valore della costante, secondo recentissime esperienze di Miolati [1], servirebbe con sufficiente approssimazione a calcolare l'abbassamento prodotto nel punto di fusione del fenantrene dalla naftalina, per alcune concentrazioni elevate. È noto però, che la citata relazione di Raoult, se si avvera con sufficiente esattezza per alcuni solventi, conduce per altri e specialmente per gli acidi grassi superiori, a risultati dei tutto erronei. Le nostre misure, eseguite a concentrazioni inferiori alle pochissime osservate da

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, IX, 649.

Miolati, ci condurrebbero ad un valore della costante uguale in media a 120. Le sostanze, che ci servirono per determinare sperimentalmente la depressione molecolare, furono scelte fra quelle, che presumibilmente dovevano produrre abbassamenti normali. Esse sono: la *naftalina*, la *difenilammina*, il *timolo*, lo *stilbene*, il *dinitrobenzolo* ed infine l'*n-metilcarbazolo*, il quale, seguendo il comportamento generale degli omologhi del pirrolo e quello di alcuni derivati indolici, diede, come prevedevamo, abbassamenti normali.

In ogni determinazione furono impiegate circa 12 grammi di solvente.

Concentrazione	abbassamento	depressione molecolare	media delle depressioni osservate	peso molecolare trovato con la costante 120
		Naftalina, $C_{10}H_8 = 128$		
1,0888	1°,01	118,73		129
2,2468	2 ,12	120,70	119,62	127
3,4270	3 ,24	119,43		127
		Difenilammina, $C_{12}H_{11}N = 169$		
1,1257	0°,810	120,15		167
2,3927	1 ,720	120,03	119,56	167
4,9586	3 ,520	118,43		169
		Timolo, $C_{10}H_{14}O = 150$		
1,0045	0°,82	122,40		147
3,3031	2 ,60	118,06	118,20	152
5,4334	4 ,13	114,30		157
		Stilbene, $C_{14}H_{12} = 180$		
1,1230	0°,78	124,92		173
2,8393	1 ,93	122,34	122,70	176,5
3,9008	2 ,62	120,87		179
		m-Dinitrobenzolo, $C_6H_4N_2O_4 = 168$		
1,1771	0°,89	127,00		159
4,2515	3 ,20	126,43	126,71	160

n-Metilcarbazolo, $C_{13}H_{11}N = 181$

1,2484	0°,86	123,20		174
2,6970	1 ,80	120,79	121,07	179
4,2876	2 ,82	119,22		182

Da questa tabella apparisce, che i risultati ottenuti con cinque *delle* sei sostanze sperimentate, concordano con sufficiente approssimazione. Solo il dinitrobenzolo darebbe per la depressione molecolare un valore più elevato. Questa leggera irregolarità trova però una spiegazione nel fatto, che questo composto ha un peso specifico più elevato di quello del fenantrene e delle altre cinque sostanze. Siccome i coefficienti di abbassamento vennero calcolati secondo Raoult in funzione delle concentrazioni riferite a 100 parti in peso del solvente e non al volume di 100 parti di soluzione, come vorrebbe la interpretazione esatta della teoria, la differenza di densità tra solvente e sostanza disciolta, aumenta in grado maggiore l'errore che si commette, nel senso che tende ad accrescere il valore della costante. Lo stesso fatto venne notato da Eykmann (1) per le soluzioni in naftalina dell' esaclorobenzolo e del dibromobenzolo, corpi dotati di alto peso specifico.

Come avviene più comunemente per tutti i solventi, anche pel fenantrene la depressione molecolare decresce con l' aumentare delle concentrazioni delle soluzioni sperimentate. Essa decresce in modo vario a seconda delle sostanze disciolte; in generale però, fatta eccezione per le soluzioni di timolo, non diminuisce notevolmente con la concentrazione almeno per le poche e relativamente piccole concentrazioni da noi osservate.

Per trovare il valore della costante di depressione molecolare, si può pertanto, o fare una media di tutte le determinazioni eseguite; oppure attenersi solo ai numeri ricavati dalle concentrazioni più elevate, che nel nostro caso oscillano fra il 3,5 ed il 4,5 %. Quest' ultimo modo di calcolare sarebbe a preferirsi, per ragioni di analogia con la naftalina. Per questo solvente di fatto i valori della costante decrescono rapidamente coll' aumentare delle concentrazioni delle soluzioni ed Eykmann (2) trovò, che la costante

(1) Zeitschrift für Phys. Chemie, III, 114.
(2) L. c.

dedotta dalle determinazioni fatte a concentrazioni elevate era quella che più si avvicinava al valore teorico della costante ricavato con la nota formola di van't Hoff. Pel fenantrene la media di tutte le determinazioni (eccettuate quelle del dinitrobenzolo) ci darebbe una costante uguale a 120,21. Adottando invece il secondo criterio, la costante diventa uguale a 119,21. La differenza tra i due valori è, come si vede, assai piccola: noi crediamo adunque, che la costante di depressione del fenantrene, possa ritenersi, in cifra tonda, uguale a *120*.

Ed ora riportiamo i risultati delle determinazioni eseguite col carbazolo ed anche coll'antracene, il quale, come il primo, innalza il punto di fusione del fenantrene.

Carbazolo		Antracene	
concentrazione	innalz. termom.	concentrazione	innaz. termom.
0,3614	0°,56	0,9373	0°,620
1,0859	1 ,90	2,1965	1 ,560
1,4734	2 ,51	3,3495	2 ,540

A. van Bijlert dimostrò, che in questo caso la soluzione solida, che si separa, deve avere una concentrazione superiore a quella della soluzione, che si fa congelare. Di questo fatto riuscimmo a dare anche noi una dimostrazione sperimentale, adoperando l'apparecchio descritto nella nostra prima memoria, e determinando di confronto il tenore in azoto dei cristalli separantisi da due soluzioni l'una di carbazolo, l'altra di difenilammina, ugualmente concentrate e fatte congelare nelle identiche condizioni.

I. *Soluzione di difenilammina in fenantrene.*

Da 21 gr. di soluzione al 7,5 per cento si separarono gr. 0,68 di cristalli. Di questi gr. 0,5568 diedero cc. 2,1 di azoto misurati a 9° e 751 mm.

Questi cristalli contenevano perciò :

5,39 % di difenilammina.

II. *Soluzione di carbazolo in fenantrene*

Da 21 gr. di soluzione al 7,5 per cento si separarono gr. 0,79 di

cristalli. Di questi gr. 0,5495 fornirono cc. 4,5 di azoto misurati a 9° e 751 mm.

I cristalli separati contenevano perciò :

11,42 % di carbazolo.

Il risultato di quest'ultima determinazione ci prova in modo non dubbio, che nei primi cristalli separantisi al momento del congelamento è contenuta una quantità di carbazolo maggiore di quella, che trovasi nella soluzione impiegata : cioè 11,42 per cento invece di 7,5 per cento. La piccola quantità di fenantrene, che ci era rimasta, non ci permise di eseguire altre simili determinazioni. D'altra parte in questo caso non è possibile riuscire a determinare con una certa approssimazione la quantità di carbazolo, che si separa, allo stato di soluzione solida col sottrarre dalla proporzione totale di carbazolo trovata nell' analisi dei cristalli quella dovuta a soluzione trattenuta meccanicamente da questi, deducendola dalla determinazione istituita parallelamente sulla difenilammina. Di fatto la soluzione di una sostanza, che nel congelare si depone in parte col solvente evidentemente si diluisce, mentre la soluzione di una sostanza, che da depressioni normali e dalla quale perciò si separa il puro solvente, viene a concentrarsi. Ammettendo quindi, il che è reso probabile dalle identiche condizioni nelle quali si fanno le esperienze, che i cristalli ottenuti nei due casi trattengano meccanicamente uguale quantità di soluzione, quest'ultima è però diversamente concentrata. Di questa circostanza devesi tener conto specialmente nel caso del carbazolo, il quale per produrre un così notevole innalzamento nel punto di fusione del solvente, deve separarsi in quantità rilevante. Noi abbiamo tuttavia creduto bene fare una determinazione di confrontro con la difenilammina, per meglio fare spiccare la diversità di comportamento delle due sostanze nell'esperienza.

È noto, che tutti gli acidi produssero abbassamenti troppo piccoli nel punto di congelamento degli idrocarburi e di parecchi altri solventi, nei quali furono fin ora sperimentati. Questo comportamento si manifesta pure per le soluzioni di acido benzoico in fenantrene, e crediamo che si possa ottenere generale per tutti gli acidi organici.

Acido benzoico, $C_7H_6O_2 = 122$

concentrazione	abbassamento	depressione	peso molecolare calcolato con la costante 120
1,2284	0°,82	81,43	180
3,8325	2 ,27	72,46	202

Nella nostra prima pubblicazione, abbiamo però già dimostrato, come l'irregolarità nel comportamento crioscopico degli acidi nei solventi ora citati, debba attribuirsi ad altre cause, ma non alla formazione di soluzioni solide.

Dai risultati delle nostre ricerche si deduce, quindi, che il fenantrene si presta assai bene come solvente per determinare i pesi molecolari delle sostanze organiche col metodo del punto di congelamento. Esso ha sulla naftalina il notevole vantaggio di sublimare molto meno facilmente. Sono eliminate perciò le inesattezze presentate dalla naftalina per questo motivo, essendochè le soluzioni dopo alcune misure vengono sensibilmente ad accrescere la loro concentrazione, nonchè l'inconveniente della facile ostruzione della scanalatura laterale, che serve al passaggio dell'agitatore [1]. Di più il fenantrene per la sua elevata costante di depressione permette meglio di tutti gli altri solventi fin quì adoperati, di eseguire determinazioni a concentrazioni molto piccole, senza che un possibile errore di qualche centesimo di grado nella lettura degli abbassamenti termometrici produca, nel calcolo del peso molecolare, variazioni molto notevoli [2].

Come solvente esso si comporta in modo perfettamente corrispondente a quello degli altri idrocarburi aromatici fin quì sperimentati. Si ottengono, cioè, depressioni troppo piccole solo per gli acidi e si hanno depressioni pure anormali od anche innalzamenti, con poche altre sostanze, che stanno con esso in stretta relazione di costituzione chimica. Dal pirrolo passando all' indolo ed al car-

(1) A quest'ultimo inconveniente si può rimediare adottando la forma data da Banmann all'apparecchio di congelamento. Vedi Berichte, 24, 1433.

(2) Col fenantrene si possono eseguire determinazioni esatte anche coll' impiego di un termometro diviso in decimi di grado. Sarebbe perciò desiderabile, che le fabbriche mettessero in commercio del fenantrene puro, perchè altrimenti la lunga purificazione necessaria ne impedirebbe l'uso esteso quale solvente nella determinazione dei pesi molecolari.

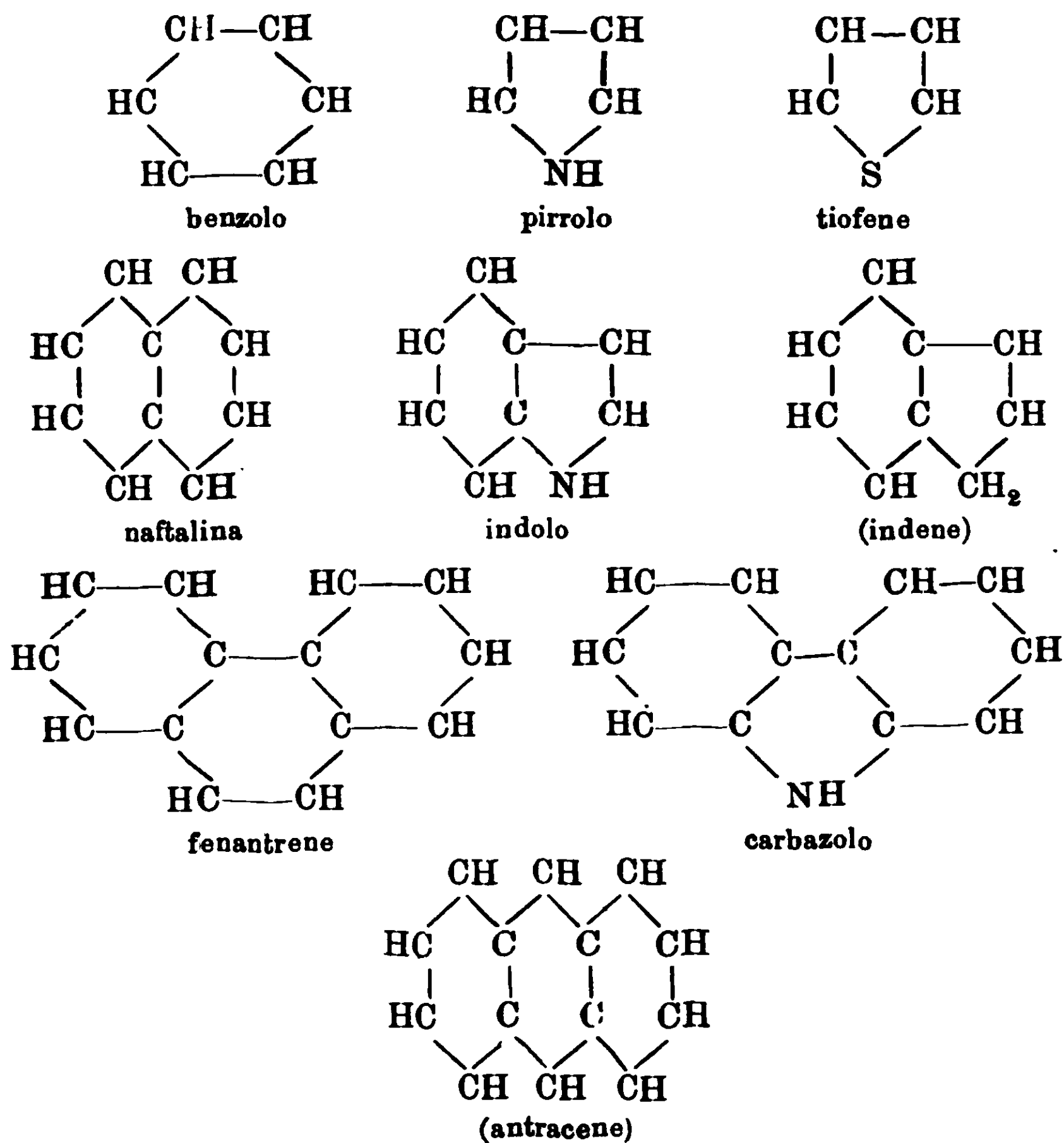
bazolo, si vede aumentare la tendenza, che hanno questi composti a formare soluzionl solide negli idrocarburi corrispondenti. Di fatto, le deviazioni dai pesi molecolari normali date dall'indolo sciolto in naftalina, sono quasi doppie di quelle osservate per le soluzioni benzoliche di pirrolo; ed infine il carbazolo per innalzare il punto di fusione del fenantrene, deve evidentemente formare con questo idrocarburo una soluzione solida di concentrazione superiore a quella che si separa nei due primi casi.

Merita poi di essere specialmente rilevato il comportamento crioscopico affatto opposto, che si verifica rispetto al fenantrene come solvente, tra la difenilammina ed il carbazolo e tra lo stilbene e l'antracene, composti che differiscono fra di loro solo per due atomi di idrogeno. Questo fatto, nonchè la perfetta correlazione, che passa tra le formolo delle seguenti sostanze :

```
      CH—CH              CH—CH           CH—CH
     /    \              |    |          |    |
   HC      CH            HC   CH         HC   CH
     \    /                \  /            \  /
     HC——CH                 NH              S
     benzolo              pirrolo         tiofene

    CH  CH                CH                CH
   /  \/  \              /  \              /  \
 HC   C   CH           HC    C——CH       HC    C——CH
 |    |   |            |     |   |       |     |   |
 HC   C   CH           HC    C   CH      HC    C   CH
   \/  \/                \  / \ /          \  / \ /
   CH  CH                 CH  NH            CH  CH2
  naftalina              indolo            (indene)

 HC——CH     HC——CH              HC——CH      CH—CH
 /      \   /      \            /      \    /     \
HC       C——C       CH        HC        C—C        CH
 \      /    \     /            \      /   \      /
 HC——C        C——CH             HC——C        C——CH
      \      /                       \      /
       HC——CH                          NH
      fenantrene                     carbazolo

          CH  CH  CH
         /  \/  \/  \
       HC   C   C   CH
       |    |   |   |
       HC   C   C   CH
         \/  \/  \/
         CH  CH  CH
         (antracene)
```

ci dimostrano, come il formarsi di soluzioni solide è intimamente collegato con la costituzione dei corpi, che fungono rispettivamente da solvente e da sostanza disciolta, per cui la teoria di van't Hoff, non solo ci spiega, ma fino ad un certo punto può anche farci prevedere alcune strane anomalie nelle osservazioni crioscopiche.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Aprile 1893.

Sulla rifrazione atomica del boro;

nota di A. GHIRA.

(*Giunta il 19 aprile 1893*).

Sulla rifrazione atomica del boro non abbiamo molte determinazioni. Il Gladstone assegnò a questo elemento il potere rifrangente 4 rispetto alla riga A dello spettro solare e alla formula $\frac{n-1}{d}$: questo numero lo dedusse dallo studio dell'etere borico, del borace cristallizzato e del borace in soluzione [1].

Per consiglio del prof. Nasini ho cercato di completare lo studio del potere rifrangente del boro esaminandone otticamente il maggior numero di composti opportunamente scelti. Come è noto il boro si mostra assai costante nello sue forme di combinazioni; si presta quindi bene alla verifica dell'ipotesi sostenuta da alcuni che le variazioni nel potere rifrangente degli elementi dipendano principalmente dalle variazioni nelle loro forme di combinazione.

Le misure ottiche furono eseguite con un eccellente spettrometro costruito da Hildebrand in Freiberg di proprieta del prof. Nasini: questo strumento permette l' approssimazione di 10'' : il metodo seguito è quello delle minime deviazioni prismatiche: gli indici si riferiscono alle righe α β γ dello spettro dell'idrogeno e alla riga D: i pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4^0 e le pesate relative sono ridotte al vuoto.

[1] I. H. Gladstone, " On the Refraction-Equivalents of the Elements ". Philosophical Transactions. Vol. CLX, parte I, pag. 9, anno 1870.

Il potere rifrangente è dato tanto rispetto alla formula $\frac{n-1}{d}$ quanto all'altra $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$; la dispersione tanto rispetto alla formula del Gladstone $\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$ cho a quella del Ketteler $\frac{\mu^2_{H\gamma}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$.

Oltre ai risultati delle esperienze mie ho riportati anche quelli di altri esperimentatori, facendo i necessari calcoli ove occorreva.

Cloruro di boro BCl_3.

Proveniva dalla fabbrica Schuchardt. Fu rettificato e si trovò purissimo: bolliva tutto alla temperatura di 18° ed era perfettamente incoloro. Il riempimento del prisma e del picnometro fu un' operazione assai penosa a cagione della grande volatilità del composto e della sua rapida decomposizione all'aria umida. Si distillò direttamente nel prisma e nel picnometro. Le esperienze non si poterono eseguire che rispetto alle righe $H\alpha$ e $H\beta$.

Bromuro di boro BBr_3.

Proveniva pure dalla fabbrica Schuchardt. Fu rettificato e bolliva alla temperatura di 91° senza lasciar residuo. Anche questo composto non si lascia studiare facilmente giacchè fuma moltissimo all'aria.

Etere trietilborico $B(OC_2H_5)_3$.

Lo avemmo pure dalla fabbrica Schuchardt: era un prodotto assai puro e che purificammo ulteriormente per distillazione frazionata. Il suo punto di ebullizione fu trovato a 119°,5 (corr.) alla pressione di mm. 758,3 [1]. Una determinazione della densità del

[1] La correzione per la colonna sporgente fu fatta mediante la formula del Thorpe (Journ. Chem. Soc. XXXVII, pag. 160, anno 1880).

$$T = t + 0,000143\, n(t-t_1).$$

sua vapore col metodo di V. Meyer ci dette i seguenti risaltati :

$p = 0,0783$; $V = 12,5$ cc. ; $t = 0^0,4$; $H = 766,3$

	trovata	calcolata per $B(OC_2H_5)_3$
Densità di vapore	4,80	5,00

La determinazione della densità di vapore degli eteri borici non dà spesso risultati molto soddisfacenti a causa della loro facile decomponibilità : ciò va detto principalmente degli eteri seguenti.

Etere triisobutilborico $B(OC_4H_9)_3$.

Fu preparato secondo il processo di Councler ([1]) facendo agire in tubo chiuso l'alcool isobutilico con l'anidride borica polverizzata. Bolle tra i 212^0 e i 214^0 (corr.) alla pressione di mm. 758,3. Una determinazione della densità del suo vapore dette il seguente risultato :

$p = 0,0836$; $V = 9$ cc. ; $t = 5^0,6$; $H = 762,8$

	trovata	calcolata per $B(OC_4H_9)_3$
Densità di vapore	7,39	7,95

Etere triisoamilborico $B(OC_5H_{11})_3$.

Fu preparato con processo analogo al precedente dall' ordinario alcool amilico bollente a 132^0. Bolliva a 257^0-259^0 (corr.) alla pressione di mm. 758,3. Una determinazione della densità di vapore dette i seguenti risultati :

$p = 0,1903$; $V = 16,5$; $t = 6,1$; $H = 766,4$

	trovata	calcolata per $B(OC_5H_{11})_3$
Densità di vapore	9,20	9,41

([1]) C. Councler, " Beiträge zar Kenntniss der Borverbindungen ". Journ. f. prakt. Chemie, t. XVIII, p. 371, anno 1878.

Etere triallilborico $B(OC_3B_5)_3$.

Fu preparato secondo il processo di Ccuncler ([1]), cioè facendo agire in tubo chiuso a 130° 1 p. di B_2O_3 con 3 p. di alcool allilico. Bolle alla temperatura di 177°,3-179°,3 (corr.) alla pressione di 758,3 mm. Due determinazioni di densità di vapore dettero i seguenti risultati :

I. $p = 0,1394$; $V = 19$ cc. ; $t = 5,6$; $H = 758,3$;
II. $p = 0,0959$; $V = 13,5$ cc. ; $t = 6,5$; $H = 751$.

	trovata	calcolata per $B(OC_3H_5)_3$
I.	5,86	6,29
II.	5,90	

([1]) Loco citato.

Nelle due tabelle seguenti sono raccolti tutti i resultati delle mie esperienze e dei miei calcoli:

TABELLA I.

Nome delle sostanze	t	d^t_4	$\mu_{H\alpha}$	μ_D	$\mu_{H\beta}$	$\mu_{H\gamma}$	$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$\frac{\mu_D-1}{d}$	$\frac{\mu^2_D-1}{(\mu^2_D+2)d}$
Cloruro di boro . . .	5°,7	1, 42357	1, 41951	—	1, 42811	—	0, 29468	0, 17758	—	—
Bromuro di boro [1] .	6°,3	2, 63845	1, 53648	—	1, 55329	1, 56291	0, 20333	0, 11827	—	—
Etere trietilborico . .	6°,2	0, 87815	1, 37896	1, 3807€	1, 38528	1, 38883	0, 43154	0. 26313	0, 43359	0, 26423
Etere triisobutilborico	7°,8	0, 85637	1, 40634	1, 40841	1, 41337	1, 41731	0, 47449	0, 28703	0, 47690	0, 28852
Etere triisoamilborico	9°,7	0, 86321	1, 41861	1, 42083	1, 42581	1, 43000	0, 48494	0, 29231	0, 48751	0, 29367
Etere triallilborico . .	8°,3	0, 93392	1, 43049	1, 43327	1, 44041	1, 44611	0, 46062	0, 27649	0, 46253	0, 27850

TABELLA II.

Nome delle sostanze	Formula	Peso molecolare P	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu_D-1}{d}$	$P\frac{\mu^2_D-1}{(\mu^2_D+2)d}$	$\frac{\mu_{H\gamma}-\mu_{H\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\gamma}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$	$\frac{\mu_{H\beta}-\mu_{H\alpha}}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\beta}-1}{\mu^2_{H\alpha}-1}$
Cloruro di boro . . .	BCl_3	117,5	34, 62	20, 86	—	—	—	—	0, 0060	1, 0241
Bromuro di boro . . .	BBr_3	251	51, 03	29, 69	—	—	0, 0100	1, 0602	0, 0064	0, 0381
Etere trietilborico . .	$B(OC_2H_5)_3$	146	63, 00	38, 41	63, 20	38, 57	0. 0113	1, 0303	—	—
Etere triisol utilborico	$B\(OC_4H_9)_3$	230	109, 13	66, 01	109, 68	66, 31	0, 0128	1, 0317	—	—
Etere triisoamilborico	$B(OC_5H_{11})_3$	272	131, 90	79, 50	132, 60	79, 88	0, 0132	1, 0320	—	—
Etere triallilborico . .	$B(OC_3H_5)_3$	182	83, 83	50, 32	84, 18	50, 69	0, 0167	1, 0129	—	—

[1] Il peso specifico a 6°,3 fu dedotto per estrapolazione da misure fatte a t[illegible]perat[illegible]re [illegible] bass[illegible]

Altre determinazioni sopra i composti del boro si trovano riportate nella Memoria del Gladstone (1). E precisamente una determinazione del Brewster sul borace solido $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ per cui si calcola per la luce bianca $P\frac{n-1}{d} = 45{,}8 + 60$ e quindi *16,85* per B_2O_3; un'altra determinazione del Gladstone sul borace in soluzione dalla quale si deduce per $P\frac{\mu_A - 1}{d}$ il valore 45,9 e quello di 16,7 per B_2O_3, coincidente con quello del Brewster. Il Gladstone accenna anche a una determinazione fatta sul borato di etile, dalla quale egli dice ricavarsi per B_2O_3 il valore 16,45: ma non sono riuscito a trovare i dati che si riferiscono a questa esperienza. P. P. Bedson e W. Carleton Williams (2) esaminarono il borace e l' anidride borica tanto in soluzione quanto allo stato solido (prismi della sostanza fusa e poi fatta solidificare) e trovarono dei numeri che, considerati in sè e tenuto conto dell'esattezza che comporta il metodo, sono da riguardarsi come pochissimo concordanti, sebbene l' influenza degli errori sul valore finale che si ricava per B_2O_3 sia assai piccola. Per l'anidride borica si avrebbero in media i seguenti valori per la riga $H\alpha$ (3) :

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}24983; \quad \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}14865 \quad ;$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 17{,}49; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 10{,}41 \quad .$$

Dalla media delle esperienze fatte coll'anidride borica in soluzione acquosa si ricaverebbero numeri poco diversi; ma non crediamo

(1) Philosophical Transactions. Loco citato.

(2) P. P. Bedson uud W. Carleton Williams, " Ueber die Bestimmung dea specifischen Brechungsvermögen fester Körpor in ibren Lösnngen ". Berl. Ber. XVI, pag. 2549, anno 1881.

(3) In questa Memoria il potere rifrangente si riferisce alla formula *n* e alla costante A del Cauchy. I numeri da me riportati si trovano nella Memoria del Dott. Wegner, " Ueber die Molecularrefraction der Haloidsalze des Lithiums, Natriums uud Kalium ". Inaugural Dissertation (Berlin, Geodecke und Gallinek anno 1889); pag. 16.

che si possa attribuire loro molta fiducia; giacchè il percentuale della soluzione era inferiore al 2 $^0/_0$. Per il borace come valori medi si avrebbero i seguenti:

$$\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}=0,21679;\quad \frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}=0,12681\ ;$$

$$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}=43,79;\quad P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}=25,61\ .$$

Il potere rifrangente atomico del boro l' ho ricavato deducendo dalle rifrazioni molecolari dei composti da me studiati la parte che spetta agli altri elementi: ho adottato come rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga Hα quelle che si trovano riportate nella Memoria dei prof. Nasini e Costa sullo zolfo (1): per la riga D quelle calcolate dal Dott. Zecchini (2) per la formula n, e quelle calcolate dal Conrady per la formula n^2 (3). In questa piccola tabella dò i risultati dei miei calcoli.

Potere rinfrangente atomico del boro.

	Riga Hα		Riga D	
	Formula n	Formula n^2	Formula n	Formula n^2
Cloruro di boro. . . .	5, 23	2, 80	—	—
Bromuro di boro. . .	5, 13	2, 84	—	—
Etere trietilborico . .	5, 10	3, 19	5, 04	3, 24
Etere triisobutilborico	5, 63	3, 43	5, 52	3, 37
Etere triisoamilborico	5, 60	3, 24	5, 49	3, 12
Etere triallilborico. .	3, 73	2, 32	3, 87	2, 73

(1) R. Nasini e T. Costa, " Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti ". Ricerche eseguite nell' Istituto chimico di Roma nell'anno 1890-91, pag. 241 (Tipografia dei Lincei, anno 1891).

(2) Zecchini, " Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio ". Rend. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche, Vol. I, 2° sem., pag. 187, anno 1892.

(3) Zeitschrift für physikalische Chemie, III, pag. 226, anno 1889.

Il valore della rifrazione atomica del boro, anche quello dedotto dall' etere trietilborico, sarebbe maggiore di quello calcolato dal Gladstone, 4 per la riga A: nè la differenza può essere dovuta alla diversa lunghezza d'onda a cui si riferiscono le misure, giacchè si tratta di composti pochissimo dispersivi. È notevole anzi a questo proposito di osservare come la rifrazione atomica del boro sia quasi sempre minore per la riga D che per la riga Hα: ciò sarebbe assurdo se i valori introdotti nei calcoli rappresentassero veramente il potere rifrangente degli atomi invece che delle costanti empiriche quali in realtà rappresentano ([1]).

Dall'anidride borica si ricaverebbero dei numeri assai più piccoli e precisamente, adottando per l'ossigeno i suoi diversi valori:

	supponendo 30'	supponenondo 30''	adottando per O il valore 3,182 ([2])
Rifrazione atomica del boro [Riga Hα—formula n]	4,44	3,64	3,97
Rifrazione atomica del boro [Riga Hα—formula n^2]	2,88	1,69	—

Per la formula n^2 il valore per il boro coinciderebbe con quello dedotto dagli altri composti, purchè si ammetta che i tre ossigeni sieno equivalenti all'ossigeno alcoolico.

Se dalle rifrazioni molecolari del borace noi deduciamo la parte che spetta a Na_2O, la quale può calcolarsi o dalle esperienze di Van der Willigen ([3]), oppure da quelle del dott. Zecchini ([4]), si

([1]) Zecchini, " Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio ". Rend. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche, Vol. 1, 2° sem., pag. 187, anno 1892

([2]) Questo valore dell'ossigeno si riferisce all'ossigeno liquido ed è stato determinato dai prof. Liveing e Dewar (Phil. Mag. Agosto 1892).

([3]) Dalle esperienze di Van der Willigen si dedurrebbero (per Hα) le seguenti rifrazioni molecolari per Na_2O : 12,94 (formula n); 6,93 (formula n^2). (Questi valori si trovano calcolati nella Memoria di R. Wegner, " Ueber die Molecularrefraction der Haloidsalze " etc. Inaugural Dissertation, anno 1889).

([4]) Dalle esperienze del Dott. Zecchini per Na_2O rispetto alla riga D si dedurrebbe 12,24 (formula n) e 5,74 (formula n^2) (Zecchini, " Potere rifrangente degli acidi del fosforo " ecc. Rend. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche, vol. II, 1° sem., pag. 37).

ricava per B_2O_3 un valore un po' più piccolo di quello trovato direttamente, circa due unità di meno per la formula n, circa una per la formula n^2: questo fatto apparirebbe analogo a quello scoperto dal dott. Zecchini, cioè che l'anidride fosforosa nei fosfiti e nell'acido fosforoso ha un potere rifrangente minore che allo stato libero. Sembrerebbe, a seconda dei calcoli che ho fatti sin quì, che anche il boro avesse un potere rifrangente più basso quando è completamente ossidato, comportamento simile a quello di altri elementi come il solfo, il fosforo, l'arsenico, lo stagno e che invece non presenta il carbonio che è così vicino al boro pel suo peso atomico. È certo però che il boro sembra avere una rifrazione atomica assai costante, giacchè presso a poco si ricavano gli stessi valori dagli eteri e dai composti alogenati, la qual cosa non si verifica nè per lo zolfo nè per il fosforo. Solo dall' etere triallilborico si avrebbero dei numeri troppo bassi: ma il gruppo allile C_3H_5 ha negli eteri un potere rifrangente assai minore di quello che gli spetterebbe [1]: infatti mentre il valore calcolato per la riga $H\alpha$ sarebbe 23,9 (formula n) e 14,42 (formula n^2), quelli dedotti dall'acetato di allile sarebbero rispettivamente 23,23 e 14,26: introducendo nel calcolo questi numeri, il che sarebbe più logico, si avrebbe per rifrazione atomica del boro per la riga $H\alpha$ 5,74 (formula n) e 3,17 (formula n^2): numeri che concordano assai bene cogli altri. Ammettendo dunque che per i composti alogenati del boro e per gli eteri borici valgano le costanti atomiche adottate

[1] È facile vedere osservando i lavori del Brühl che i valori più bassi pel doppio legame sono dati appunto dai composti allilici: il Gladstone per l' etere allilmalonico trovò la differenza di circa 1 in meno del valore calcalato (Journ. Chem. Soc., vol. XLV, p. 241, anno 1885) e valori sempre assai bassi per altri composti allilici. Io ho voluto esaminare il nitrato di allile, da me preparato col processo di Henry (Berl. Ber., V, pag. 472, anno 1872) ed ho trovato i seguenti risultati alla temperatura di 15°,8:

$$\mu_{H_\alpha} = 1,41560;\ d^{15,8}_4 = 1,10682;\ P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 38,67;\ P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 22,33$$

da cui per NO_3 si ricavano i seguenti valori: 14,42 (formula n) e 7,91 (formula n^2). I valori più piccoli trovati da R. Loewenherz " Ueber die Molekularrefraction Stickstoffenthaltender Substanzen ". Journal für physik. Chemie, T. V. pag. 552, anno 1890) sono 14,99 e 0,02: i valori medi sarebbero 15,05 e 9,04.

per i composti organici si avrebbe in media, lasciando da parte (per la formula n) l'anidride borica:

	formula n	formula n^2
Rifrazione atomica del boro (riga $H\alpha$)	5,40	3,08

Ma un altro metodo di calcolo, raccomandato già dai prof. Nasini nel suo lavoro col prof. Costa come quello che meno dipende dai valori delle rifrazioni atomiche, valori che non con piena sicurezza si applicano passando da una serie ad un'altra, ci conduce a risultati assai differenti: ad ammettere cioè che nell' anidride borica e negli eteri borici il boro abbia lo stesso valore. Noi possiamo infatti considerare gli eteri borici come risultanti dall'unione di una molecola di anidride borica con sei molecole dell'alcool per eliminazione di tre molecole di acqua: facendo in tal modo il calcolo e prendendo come rifrazione molecolare dell'acqua quella che si deduce col calcolo, giacchè tale valore corrisponde alla formazione degli eteri, e come potere rifrangente degli alcool e dell' anidride borica quelli determinati esperimentalmente, noi troviamo un accordo più che soddisfacente tra i valori calcolati e e i trovati (riga $H\alpha$):

	formula n		formula n^2	
	valori calcolati	valori trovati	valori calcolati	valori trovati
etere trietilborico	62,99	63,00	37,84	38,41
etere triisobutilborico	109,29	109,13	65,59	66,01
etere triisoamilborico	132,66	131,90	79,54	79,50
etere triallilborico	84,45	83,00	50,26	50,32

Naturalmente il valore della rifrazione atomica del boro sarebbe quello che si deduce dall' anidride borica e che già sopra ho calcolato: ma è a dubitarsi se si è autorizzati a fare questo calcolo: l'accordo con il valore dedotto dai composti alogenati non ci sarebbe più per la formula n specialmente poi se, per analogia, lo calcolassimo introducendo per rifrazioni atomiche degli alogeni quelle determinate direttamente: ma ripeto oltre che non si è autorizzati a simili calcoli, è anche da osservarsi che in simile modo si giungerebbe a risultati molto differenti anche per il carbonio: il carbonio avrebbe una rifrazione assai differente negli ossidi

e nei composti alogenati. Al solito per la formula n^2 si nota una maggiore uniformità nei risultati.

Non credo che, data la grande variabilità nelle rifrazioni atomiche degli elementi, si possa parlare delle variazioni di esse in relazione colla legge periodica [1]; ad ogni modo appare chiaro che, deducendo la rifrazione atomica del carbonio e del boro da combinazioni analoghe (ossidi o composti alogenati) e in modo analogo, la rifrazione atomica del boro è maggiore di quella del carbonio.

In conclusione mi sembra che si possa affermare che la rifrazione atomica del boro non varia che assai poco col variare della natura degli elementi a cui esso si combina: per la formola n^2 la sua rifrazione atomica media, dedotta dall' anidride borica, dagli eteri e dai composti alogenati, è 3,08 (riga $H\alpha$): per la formula n la rifrazione atomica media dedotta dall' anidride borica è 4,44 supponendo in essa tre atomi di ossigeno così detto alcoolico. Prescindendo da qualsiasi valore per le costanti atomiche si nota che gli eteri borici risultano otticamente come la somma dell'anidride borica e degli alcool meno l'acqua.

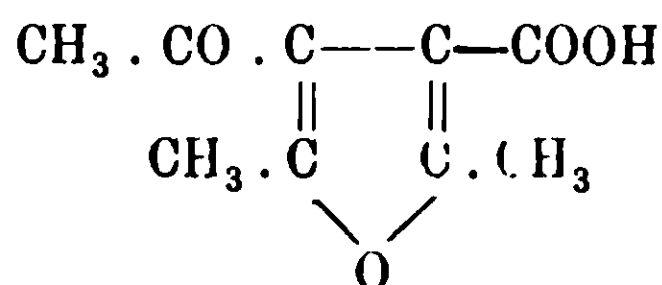
Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Febbrajo 1893.

Azione dell'acetilacetone sopra il bromoacetone in presenza di alcoolato sodico;

nota di GAETANO MAGNANINI.

(*Giunta il 15 aprile 1893*).

Lo scorso anno, in un lavoro fatto in collaborazione col signor M. Scheidt e pubblicato in questa Gazzetta [2], io ho dimostrato che nell' acido deidrodiacetillevulinico $C_9H_{10}O_4$ esisto un gruppo chetonico, e ciò in accordo colla formola di costituzione

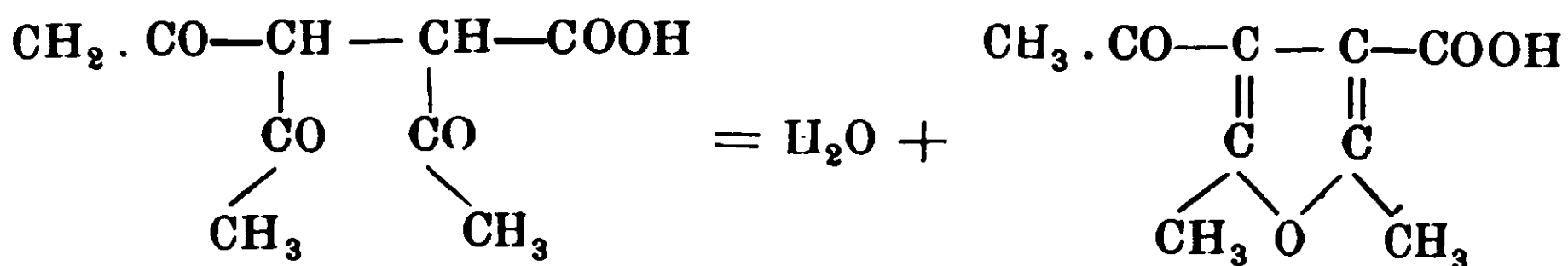
```
CH3 . CO . C———C—COOH
           ||   ||
     CH3 . C    C . CH3
            \  /
             O
```

(1) Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie. Stöchiometrie (2ª ed.), pag. 1116.

(2) Vedasi G. Magnanini e M. Scheidt in questa Gazzetta 1892.

da me ammessa come più probabile [1] per tale interessante composto.

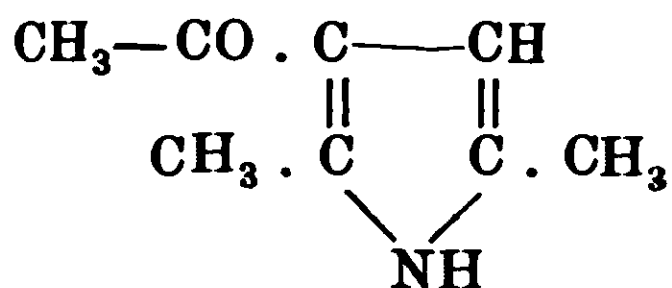
I fatti principali, i quali sono in armonia con questa costituzione dell'acido deidrodiacetillevulinico, sono i seguenti:

a) si spiega in modo abbastanza soddisfacente la formazione dell'acido deidrodiacetillevulinico per azione della anidride acetica sopra l'acido levulinico, ammettendo la formazione intermedia di un acido diacetillevulinico ipotetico [2]:

$$
\begin{array}{c}
CH_2 . CO-\underset{\underset{\swarrow}{\displaystyle CO\atop CH_3}}{CH} - \underset{\underset{\searrow}{\displaystyle CO\atop CH_3}}{CH}-COOH
\end{array}
= H_2O +
\begin{array}{c}
CH_3 . CO-C = C-COOH \\
\quad C(CH_3)-O-C(CH_3)
\end{array}
$$

b) nell' acido deidrodiacetillevulinico esiste, senza dubbio, un gruppo chetonico; i tentativi fatti per introdurre un secondo residuo di fenilidrazina nella molecola di questa sostanza ebbero risultato negativo;

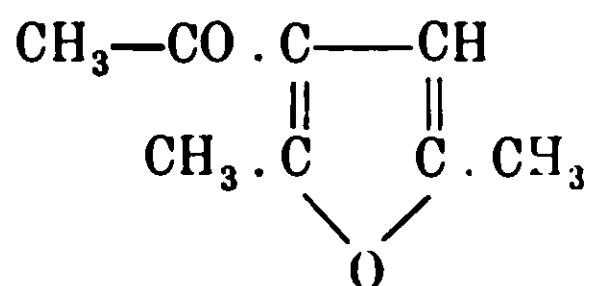
c) nell' acido deidrodiacetillevulinico esiste, senza dubbio, un carbossile; e ciò è dimostrato dallo studio della sua conducibilità elettrica; questa sostanza è dunque un acido organico vero e proprio;

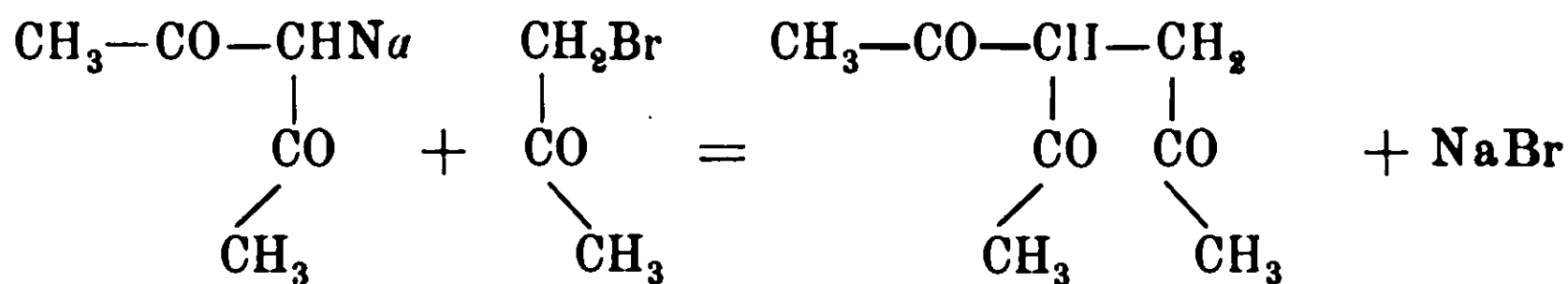
d) per azione della ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico, si forma, con eliminazione di anidride carbonica, una sostanza azotata della formola $C_8H_{11}NO$, la quale possiede tutte le proprietà di un derivato pirrolico. La formola furfuranica da me ammessa per l'acido deidrodiacetillevulinico spiega molto bene la formazione di questo derivato del pirrolo, al quale dovrebbe venire attribuita la costituzione di un α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo:

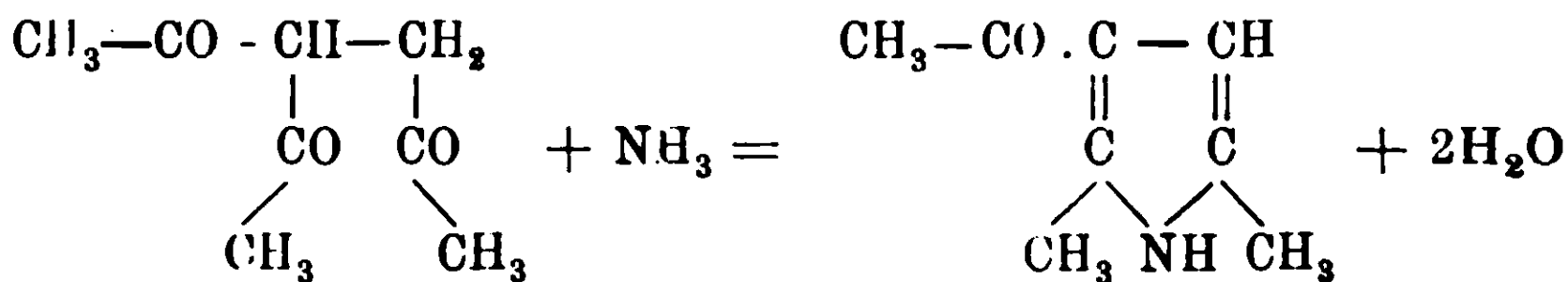
$$
\begin{array}{ccc}
CH_3-CO . C & — & CH \\
\| & & \| \\
CH_3 . C & & C . CH_3 \\
& \diagdown\ \diagup & \\
& NH &
\end{array}
$$

[1] Vedi G. Magnanini in questa Gazzetta 1888.

[2] Un analogo modo di comportarsi della anidride acetica è stato ammesso anche recentemente dal Feist nell'azione di questa sostanza sopra l'acido acetondicarbonico. Vedi Berl. Ber., **XXV**, 345.

In questa Nota io dò comunicazione di alcuni risultati, i quali dimostrano che la sostanza azotata $C_8H_{11}NO$ è realmente l'*α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo* ; e che perciò l'acido deidrodiacetillevulinico deve considerarsi come un acido monocarbonico, derivante da un *α-α'-dimetil β-acetilfurfurano* della formola :

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3\text{—}CO\,.\,C & \text{——} & CH & & \\
\| & & \| & & \\
CH_3\,.\,C & & C\,.\,CH_3 & & \\
& \diagdown\ \diagup & & & \\
& O & & &
\end{array}
$$

Facendo agire in soluzione di alcool assoluto quantità equimolecolari di acetilacetone, bromoacetone ed alcoolato sodico, io ho ottenuto un prodotto che, per le difficoltà incontrate nei tentativi di purificazione, non venne analizzato, e la formazione del quale si può esprimere colla seguente equazione :

$$
\begin{array}{c}
CH_3\text{—}CO\text{—}CHNa \\
| \\
CO \\
\diagup \\
CH_3
\end{array}
+
\begin{array}{c}
CH_2Br \\
| \\
CO \\
\diagdown \\
CH_3
\end{array}
=
\begin{array}{cc}
\multicolumn{2}{c}{CH_3\text{—}CO\text{—}CH\text{—}CH_2} \\
| & | \\
CO & CO \\
\diagup & \diagdown \\
CH_3 & CH_3
\end{array}
+ NaBr
$$

Per azione dell'ammoniaca in tubi chiusi sopra questo γ-dichetone si ottiene un derivato del pirrolo $C_8H_{11}NO$ (1)

$$
\begin{array}{cc}
\multicolumn{2}{c}{CH_3\text{—}CO - CH\text{—}CH_2} \\
| & | \\
CO & CO \\
\diagup & \diagdown \\
CH_3 & CH_3
\end{array}
+ NH_3 =
\begin{array}{ccc}
\multicolumn{3}{c}{CH_3\text{—}CO\,.\,C — CH} \\
\| & & \| \\
C & & C \\
\diagup\ \diagdown & & \diagup\ \diagdown \\
CH_3 & NH & CH_3
\end{array}
+ 2H_2O
$$

il quale si è mostrato *identico* alla sostanza $C_8H_{11}NO$ da me ottenuta per azione dell'ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico.

Le esperienze vennero fatte sciogliendo quantità pesate di sodio metallico nell'alcool assoluto precisamente in una misura corrispon-

(1) Il rendimento in derivato pirrolico dall'acetilacetone per questa via è molto piccolo.

dente a circa 30 parti in peso di alcool per una parte di sodio; disciolto il sodio si aggiungeva la quantità calcolata di acetilacetone, e, successivamente, una quantità equimolecolare di bromoacetone preparato di fresco ogni volta, ed ottenuto per azione dei vapori di bromo sopra l'acetone seguendo il metodo di Emmerling e Wagner [1]. La reazione incomincia già a freddo, e con separazione di bromuro di sodio, e si compie riscaldando per $^1/_4$ d' ora a b. m. ed a ricadere. Si distilla la maggior parte dell' alcool in una corrente di vapore colla quale passano anche altri prodotti che non vennero studiati particolarmente. La porzione meno volatile rimasta nel pallone venne estratta con etere, seccando con cloruro di calcio. Si ottiene così un olio colorato in rosso, molto denso, ed il quale non si solidifica e non distilla senza decomporsi. La distillazione si compie con eliminazione di acqua, e con una profonda decomposizione; il liquido oleoso passa in un intervallo di temperatura compreso fra 150 e 250^0, e rimane nel pallone una quantità di sostanza carbonizzata. L' odore del liquido distillato ricorda perfettamente quello che presenta quel prodotto resinoso, che si forma nell'azione dell'anidride acetica sopra l'acido levulinico, e da cui venne da me estratto l'acido deidrodiacetillevulinico.

Io ha fatto agire l' ammoniaca concentrata in tubi chiusi tanto sopra l'olio denso risultante dall'azione del bromoacetone coll'acetilacetone, come sopra il prodotto della distillazione di quest'olio. In entrambi i casi, riscaldando verso 180^0 per 2-3 ore si ottiene una massa resinosa, la quale cede all'acqua bollente una sostanza cristallina che estratta con etere, e purificata per successive cristallizzazioni fonde verso i 94^0 ed è identica al composto azotato $C_8H_{11}NO$ da me ottenuto per azione dell'ammoniaca sopra l'acido deidrodiacetillevulinico. Questa sostanza presenta lo stesso odore, la stessa fusibilità, la stessa solubilità, e le medesime reazioni pirroliche da me altrove menzionate [2]. Il composto azotato, ottenuto dall' acetilacetone, presenta inoltre come quello ottenuto dall'acido deidrodiacetillevulinico la proprietà di dare un cloridrato pochissimo solubile in presenza di un eccesso considerevole di acido cloridrico; questa proprietà, veramente caratteristica, si manifesta

(1) Liebig's Annalen **204**, pag. 29.
(2) Vedi in questa Gazzetta 1892.

anche se la sostanza è impura mescolata ad altre, offrendo un mezzo molto semplice per riconoscerne la presenza. Se, sopra un vetro da orologio, si aggiunge, ad una piccolissima quantità di $\alpha\alpha'$-dimetil-β-acetilpirrolo, una goccia di acido cloridrico, ha luogo la formazione di una massa solida biancastra del cloridrato. Io ho analizzato questo cloridrato.

Trattando con forte eccesso di acido cloridrico la sostanza azozata sospesa in poca acqua, si ottiene dapprima una soluzione limpida dalla quale dopo pochi minuti si separano degli aghetti biancastri che vennero raccolti col mezzo della pompa ed asciugati nel vuoto sopra la potassa solida. Questi cristalli, quando sono asciutti, si decompongono in una massa rossa solamente quando vengono riscaldati sopra 150°; non possono però venire lavati con acqua dalla quale anche a freddo sono prontamente decomposti nella base che si scioglie ed in acido cloridrico.

Una determinazione di azoto ha dato questo risultato:

Gr. 0,1512 di sostanza dettero 10,0 cc. di azoto misurati alla pressione di 767 mm. ed alla temperatura di 10°.

Da cui si calcola per 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}NOHCl$
N	8,08	8,07

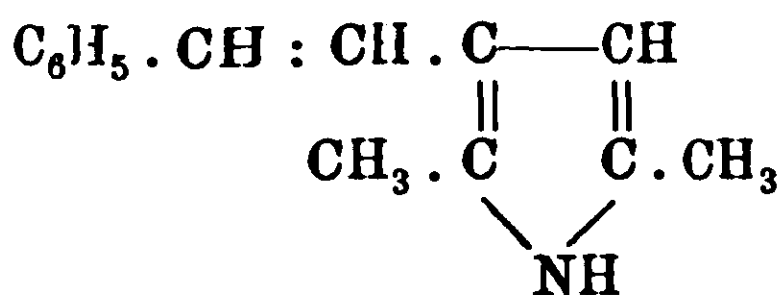
Come si vede l'α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo è una vera base, che può dare un cloroplatinato ed un cloroaurato sebbene facilmente decomponibili [1]. È però una base molto debole, perchè il suo cloridrato viene decomposto dall' acqua. Questo comportamento dell'α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo è tanto più interessante, inquantochè la formazione di veri sali nella serie del pirrolo è un fatto si può dire non ancora osservato [2] e pochissimo studiato. La facilità, colla quale l'α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo a preferenza forma con acido cloridrico un cloridrato che, qualora si eviti un eccesso di acqua, è stabile, dipende molto probabilmente da due condizioni: anzitutto la presenza di un gruppo acetilico nella molecola aumenta la re-

[1] Vedi G. Magnanini e M. Scheidt in questa Gazzetta 1892.

[2] Sono peraltro conosciuti parecchi cloroplatinati derivanti da composti pirrolici.

sistenza che il nucleo pirrolico può presentare all'azione resinificatrice dell'acido cloridrico, ciò che si osserva anche negli ordinarî α-acetilpirroli; contemporaneamente la presenza del gruppo negativo CH_3—CO nella posizione β [1], come più lontana dall'azoto, può contribuire a rendere questo derivato maggiormente basico rispetto agli α-acetilpirroli; a stabilire se ciò sia realmente, occorre però uno studio più particolare, non ancor fatto, sul comportamento, rispetto agli acidi, di questi composti.

Allo scopo di meglio stabilire l'identità dell'acetildimetilpirrolo, da me ottenuto col mezzo dell'acetilacetone, colla sostanza $C_8H_{11}NO$ proveniente dall'acido deidrodiacetillevulinico, io l'ho trasformato nel cinnamildimetilpirrolo

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 . CH : CH . C\text{——}CH \\
\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\
\qquad\qquad CH_3 . C \qquad C . CH_3 \\
\qquad\qquad\quad \diagdown \;\; \diagup \\
\qquad\qquad\qquad NH
\end{array}
$$

che si forma assai facilmente facendo bollire l'acetildimetilpirrolo con aldeide benzoica in presenza di una soluzione concentrata di potassa caustica. Cristallizzando il prodotto risultante dall' alcool bollente, si ottennero dei bellissimi aghetti di colore giallo-chiaro, fusibili a 208°, insolubili nell' acqua, ed i quali hanno dato all'analisi il seguente risultato :

I. gr. 0,1820 di sostanza dettero gr. 0,5351 di CO_2 e gr. 0,1114 di H_2O.

II. gr. 0,2443 di sostanza svolsero 10,4 cc. di azoto misurato alla pressione barometrica di 760 ed alla temperatura di 11°.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{15}NO$
	I.	II.	
C	80,18	—	80,00
H	6,79	—	6,66
N	—	6,26	6,22

L'identità di questo composto $C_{15}H_{15}NO$, colla sostanza fus. a

[1] L'α-α'-dimetil-β-acetilpirrolo da me scoperto è il primo esempio sicuro di un acetilpirrolo col gruppo acetilico in posizione β.

208°,5, avente la medesima composizione, e che si forma analogamente partendo dall'acido deidrodiacetillevulinico [1], è dimostrata inoltre da un esame cristallografico che debbo alla cortesia del prof. G. B. Negri della R. Università di Genova:

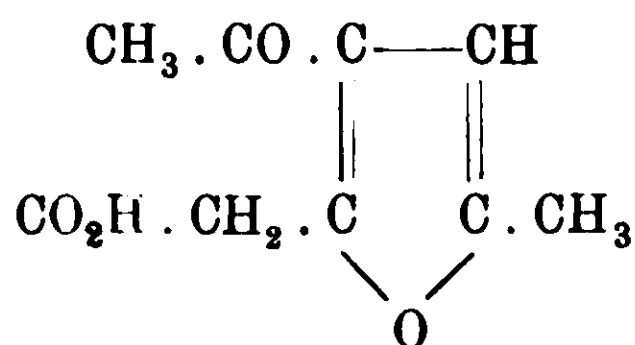
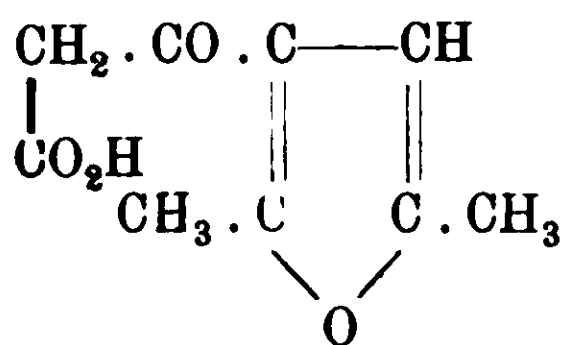
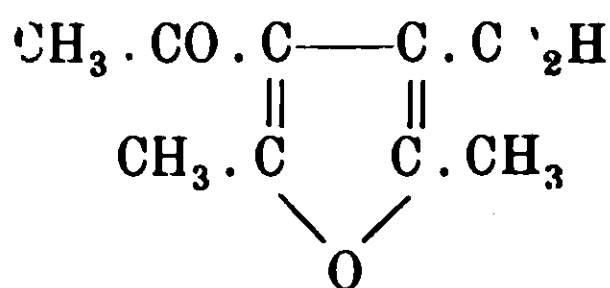
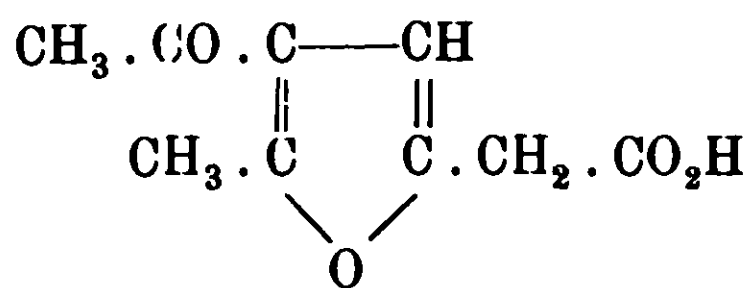
« I cristalli di cinnamildimetilpirrolo misurati erano assai imperfetti. Confrontandoli con quelli della sostanza $C_{15}H_{15}NO$ ottenuta dall'acido deidrodiacetillevulinico, e misurati dal La Valle [2], vennero riscontrate le faccie del prisma (410). Ho misurato in tre cristallini:

1°	$410 : 4\bar{1}0$ =	60°,31′
2°	=	60°,40′
3°	=	60°,43′
	Media	60°,38′
	La Valle calcola	60°,30′

« Questi cristalli sono, come quelli del La Valle, per lo più allungati nel senso dell' asse x. Di più al microscopio osservasi sulle faccie di 410 estinzione retta, come lo richiede appunto la simmetria trimetrica. Da questi dati risulta che con ogni probabilità il cinnamildimetilpirrolo ed i cristalli misurati dal La Valle sono identici ».

Con questa ricerca rimane perciò dimostrato che l'acido deidrodiacetillevulinico è un derivato dell' α-α'-dimetil-β-acetilfurfurano, e che perciò deve corrispondere ad una delle quattro possibili formole di costituzione seguenti:

```
CH3 . CO . C——CH                    CH3 . CO . C——C . CO2H
           ||   ||                             ||   ||
     CH3 . C    C . CH2 . CO2H           CH3 . C    C . CH3
            \  /                                \  /
             O                                   O

CH2 . CO . C——CH                    CH3 . CO . C——CH
|          ||   ||                             ||   ||
CO2H       ||   ||                             ||   ||
     CH3 . C    C . CH3       CO2H . CH2 . C    C . CH3
            \  /                                \  /
             O                                   O
```

(1) Vedi G. Magnanini e M. Scheidt in questa Gazzetta.

(2) Loco citato.

Senza dubbio la formola di costituzione più probabile è la seconda, nella quale il carbossile si trova *direttamente* legato al nucleo furfuranico. Io spero con nuove ricerche di sciogliere questo problema il quale riguarda ora unicamente la posizione del carbossile nell'acido deidrodiacetillevulinico.

Modena. Laboratorio di Chimica generale della R. Università, Marzo 1893.

Sulla cosidetta leucotina e sulla cotogenina;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(Giunta il 17 aprile 1893).

Nella corteccia *Paracoto* [1] predomina, secondo Iobst e Hesse fra i prodotti cristallini in essa contenuti, una sostanza, che essi chiamarono *Leucotina.*

Dopo i nostri studi sulle cotoine [2] pubblicati l'anno scorso, appariva perciò necessario occuparci prima di tutto di questa sostanza, che nel suo comportamento, secondo la descrizione dei detti autori si accosta molto alla metilidrocotoina (benzoilidrocotone) ed alla metilprotocotoina (ossileucotina).

Il composto presentava un interesse speciale anche per la sua composizione, che stava in certo modo in mezzo fra quella dei due corpi menzionati. Dividendo per due la formola trovata da Iobst e Hesse si ha la seguente relazione fra le formole delle tre sostanze:

ossileucotina	*leucotina*	*benzoilidrocotone*
(metilprotocotoina)		(metilidrocotoina)
$C_{17}H_{16}O_6$	$C_{17}H_{16}O_5$	$C_{16}H_{16}O_4$
	$(C_{34}H_{32}O_{10})$	

A cui corrispondono naturalmente i valori delle relative composizioni centesimali:

(1) Liebig's Annalen **199**, pag. 40.
(2) Gazz. chim. **22**, I, pag. 461.

	calcolato per $C_{17}H_{16}O_{6}$	trovato secondo Iobst e Hesse			calcolato per $C_{16}H_{16}O_{4}$
C	64,56	68,35	68,44	68,11	70,59
H	5,06	5,52	5,51	5,79	5,88

I numeri trovati da Iobst e Hesse s'accordano abbastanza bene con la formola suindicata —$C_{17}H_{16}O_{5}$— che richiede:

C	68,00
H	5,33

Questi chimici ottennero la leucotina dall' estratto alcoolico dei prodotti cristallini contenuti nella corteccia dopo avere separato la *paracotoina.* L'estratto trattato con acido acetico glaciale cede al solvente il prodotto cercato, perchè, secondo i nostri chimici, la leucotina vi sarebbe solubilissima, anzi quasi deliquescente (1). Svaporato l' acido acetico, rimane un residuo che cristallizza dall'alcool diluito in aghetti bianchi, dal punto di fusione 97°.

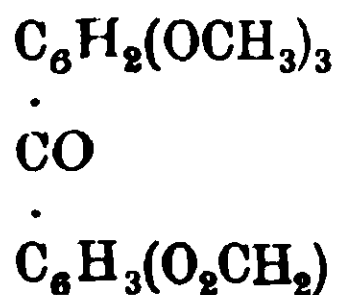
La leucotina da noi esaminata era stata espressamente preparata per questa ricerca nella fabbrica di E. Merck e le sue proprietà corrispondevano in modo soddisfacente alla descrizione accennata. Il prodotto aveva la solubilità voluta nell' acido acetico glaciale e cristallizzato dall'alcool diluito bollente si separava per rapido raffreddamento in aghetti bianchi, che fondevano a 97-99°.

La ricerca, che da principio si presentava bene, ebbe però un esito inaspettato e non conforme nè ai nostri desideri, nè alla fama dei due distinti chimici che ci hanno preceduto in questi studi. — Il prodotto che aveva tutte le proprietà della leucotina era un miscuglio. — Per convincerci di ciò bastarono poche cristallizzazioni dall' alcool *non diluito.* Sciogliendo la materia in questo solvente ed abbandonando la soluzione a lento raffreddamento non si ottengono i prismetti bianchi e leggieri descritti da Iobst e Hesse, ma si depongono cristalli di varie forme che rivelano subito una mescolanza di diversi corpi. La separazione di questi presenta pur troppo grandissime difficoltà. Nè l' alcool nè l' acido acetico, nè l'etere adoperati direttamente sul prodotto condussero a buon fine.

(1) Gli autori dicono: worin es gewissermassen zerfliesst.

Convenne prima di tutto eliminare la parte solubile nella potassa. Trattando a b. m. la sostanza con potassa acquosa diluita, questa si tinse intensamente in giallo-bruno ed il composto, che va in soluzione, è formato in gran parte da *acido paracotoinico*. Il prodotto conteneva circa il 10 per cento di *paracotoina*. L'estrazione con potassa venne ripetuta più volte fino a che la liscivia non rimaneva che debolmente colorata in giallo. La massa semi fusa così ottenuta, dopo essere stata lavata con acqua fino a completa eliminazione dell' alcali, diventa dopo qualche tempo solida e può venire polverizzata.

Noi credemmo di avere in questo modo separato la leucotina dalla paracotoina e di potere incominciare lo studio della prima senza altre difficoltà. Ma ben presto ci accorgemmo che anche dopo avere eliminato la parte solubile nella potassa il prodotto era sempre un miscuglio. Cristallizzato dell'alcool acquoso esso si presentava apparentemente uniforme, composto di aghetti bianchi, ma fatto deporre lentamente dall'alcool ordinario aveva sempre l'aspetto di una mescolanza di due corpi diversi. L'alcool come solvente non condusse alla separazione. Questa potè ora essere effettuata con l' etere. La materia esaurita con potassa, lavata, seccata e finamente pesta, venne dibattuta ripetutamente a freddo con questo solvente. Per 100 gr. di sostanza circa $^1/_2$ litro d'etere per volta. Le prime estrazioni sono molto cariche, poi diventano più povere ed infine accennano ad acquistare una concentrazione costante. Qui conviene interrompere il trattamento. Il residuo ha subito tutti i caratteri di una sostanza unica, fonde a 130° e dopo alcune cristallizzazioni dall' alcool bollente raggiunge il punto di fusione 134-135°. Il suo aspetto è perfettamente omogeneo e tutte le sue proprietà coincidono esattamente con quelle della *metilprotocotoina* o *ossileucotina* della formola :

$$C_6H_2(OCH_3)_3$$
$$CO$$
$$C_6H_3(O_2CH_2)$$

L'analisi confermò l'identità :

0,1850 gr. di sostanza dettero 0,4372 gr. di CO_2 e 0,0850 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{16}O_6$
C	64,56	64,45
H	5,06	5,10

Sebbene non vi potesse essere dubbio sulla natura della sostanza ottenuta dalla leucotina per lavamento con etere, pure potendo giovarci della cortesia e della singolare perizia del nostro amico Prof. G. B. Negri di Genova, lo pregammo di sottoporre un campione del prodotto ricavato dalla leucotina ed uno di metilprotocotoina autentica ad una comparazione cristallografica. La metilprotocotoina non dà cristalli bene sviluppati e le misure di comparazione dovettero farsi al microscopio.

Ecco i risultati delle osservazioni del Prof. Negri.

Dal prodotto ottenuto dalla *leucotina* si ebbero cristalli piccolissimi ed imperfetti, che dalle misure approssimate che si poterono eseguire sembrano appartenere al sistema monoclino. Le forme osservate, nella supposizione che i cristalli siano da riferirsi a questo sistema, sarebbero (010), secondo cui i cristalli appariscono spesso laminari; (110); (*hko*), in cui $h > k$ e (011).

Soltanto le facce della forma (011) splendono bene e danno al goniometro immagini semplici, ma alquanto diffuse. In due cristallini si ebbero i valori :

$$011 : 0\bar{1}1 = 25^0,33' - 25^0,48'$$

Le altre facce sono poliedriche, imperfette e danno valori angolari i cui limiti oscillano fra 6 e 7^0.

Al microscopio fu misurato

$$[010 : 011] : [010 : \bar{1}10] = 78^0,10' \quad ,$$

quale media di 5 angoli coi limiti :

$$77^0,54' - 78^0,24' .$$

Sopra (010) un piano di massima estinzione forma, a luce bianca, con [010 : $\bar{1}$10] verso l'angolo piano formato da questo spigolo e

[010 : 011] un angolo di 26°,20′, quale media di tre angoli coi *limiti :* 27°,30′—25°,45′.

La *metilprotocotoina* (ossileucotina) autentica dette del pari cristalli *piccolissimi,* di abito simile ai precedenti, ma più imperfetti e non *misurabili* al goniometro.

Al *microscopio* rivelano le stesse forme della sostanza precedente. Sono essi pure generalmente laminari secondo (010).

Dalle misure si ebbe :

$$[010 : 011] : [010 : \bar{1}10] = 78^0{,}00' \quad ,$$

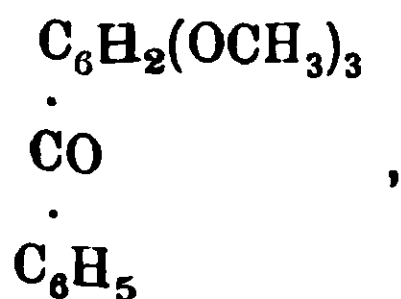
quale media di due angoli :

$$78^0{,}10' \qquad e \qquad 77^0{,}50' .$$

Sopra (010) un piano di massima estinzione forma a luce bianca con $[010 : \bar{1}10]$ verso $[010 : 011] : [010 : \bar{1}10]$ un angolo di 25°,50′, quale media di tre angoli coi limiti : 25°,43′—26°.

Dal confronto di questi dati apparisce quindi evidente l'identità dei due prodotti.

La parte solubile nell' etere è un miscuglio di ossileucotina e specialmente di un altro corpo, che si può separare dalla prima con ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Malgrado il lungo trattamento del prodotto greggio con potassa abbiamo riscontrato, nel residuo della prima estrazione con etere, una piccola quantità di una sostanza cristallizzata in squamette gialle, dal punto di fusione vicino ai 150°, che non poteva essere altro che *paracotoina,* la quale in mezzo alla gran massa semi fusa era sfuggita all' azione dell' alcali. Cristallizzando, come s' è detto, tutta la parte solubile nell'etere dall'alcool, siamo riusciti ad ottenere un corpo di aspetto omogeneo, che fondeva nettamente a 113°. Questo è il punto di fusione della *metilidrocotoina :*

$$\begin{array}{c} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_5 \end{array} \quad ,$$

a cui il nostro prodotto somigliava in tutte le sue proprietà.

Malgrado il suo buono aspetto pure all' analisi non si mostrò sufficientemente puro; si vede che la separazione della *metilidrocotoina* dalla *metilprotocotoina* mediante l' etere e l' alcool riesce facilmente completa per la prima, ma è difficilissima per l'altra.

Ecco i risultati delle analisi :

I. 0,2192 gr. di sostanza dettero 0,5628 gr. di CO_2 e 0,1142 gr. di H_2O.
II. 0,1757 gr. di sostanza dettero 0,4505 gr. di CO_2 e 0,0928 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{16}H_{16}O_4$
	I.	II.	
C	70,02	69,92	70,59
H	5,79	5,87	5,88

Il difetto di carbonio e di idrogeno accusa la presenza di metilprotocotoina, la cui piccola quantità non ha più influenza sul punto di fusione del prodotto.

In questo caso la comparazione cristallografica apparve quanto mai indicata, perchè col suo aiuto si poteva subito ed in modo assoluto decidere sull'identità dell'altro componente della cosidetta *leucotina* colla *metilidrocotoina.*

Quest'ultima sostanza non era stata ancora studiata cristallograficamente e noi ci rivolgemmo al Prof. Negri perchè ne facesse le necessarie misure. Con la consueta cortesia egli ci comunicò i seguenti risultati delle sue osservazioni :

La *metilidrocotoina* appartiene al sistema monoclino.

Le costanti sono :

$$a : b : c = 1,9913 : 1 : 0,5663$$

$$\beta = 58^0,41' .$$

Le forme osservate furono le seguenti :

(100) , (110) , (120) , (011)

Fig. 1.

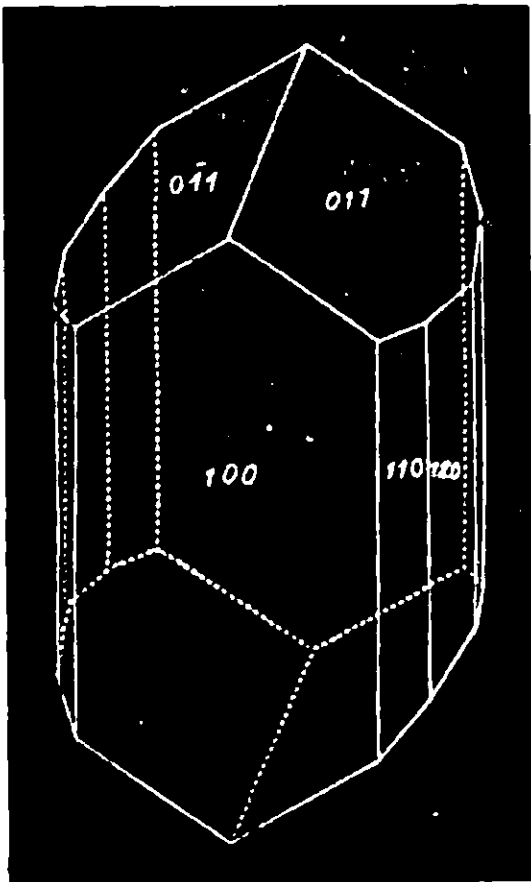
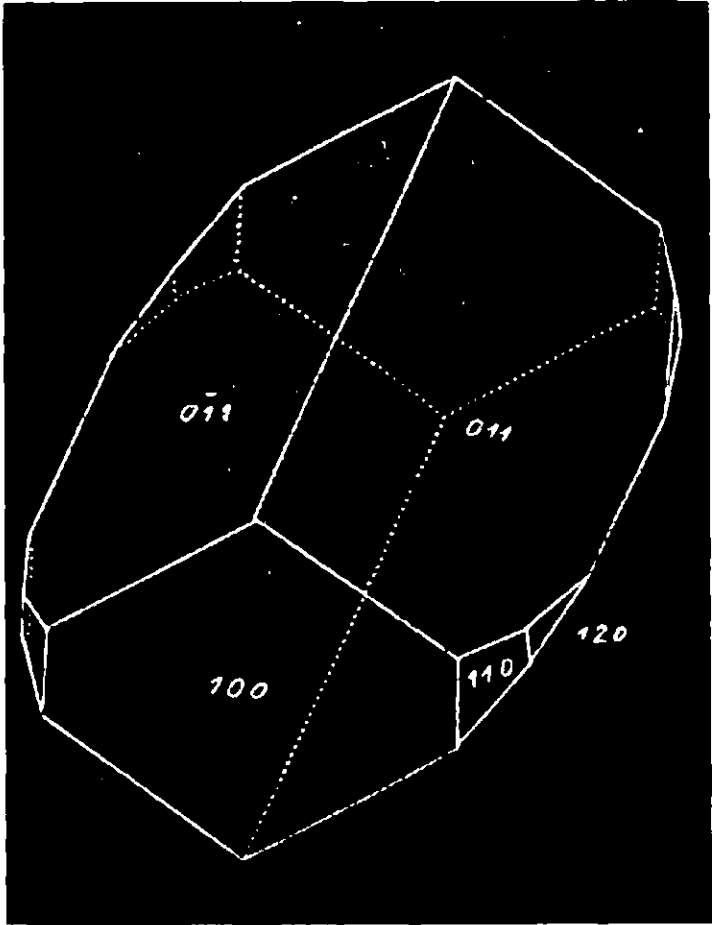



Fig. 2.

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
011 : 0$\bar{1}$1	51°,30'—51°,48'	51°,38'	•	6
100 : 011	61 ,57 —62 ,13	62 ,06	•	6
110 : 011	52 ,02 —52 ,20	52 ,13 ½	*	4
100 : 110	59 ,25 —59 ,36	59 ,32	59°,33'	3
110 : 120		14 ,07	14 ,04	1
120 : $\bar{1}$20		32 ,43	32 ,45	1
120 : 011	56 ,13 —56 ,49	56 ,31	56 ,39	2
$\bar{1}$20 : 011	73 ,18 —73 ,24	73 ,21	73 ,23	2
$\bar{1}$10 : 011		82 ,06	82 ,03	1
011 : 0$\bar{1}\bar{1}$	55 ,29 —55 ,41	55 ,35	55 ,48	2

Cristalli piccoli di dimensioni non superiori a mezzo millimetro, privi di colore, trasparenti, ora allungati, secondo *z* Fig. 1, ora

secondo x Fig. 2; soventi tabulari per la predominanza di (100).

Generalmente le facce della zona [001] sono poliedriche, profondamente rigate parallelamente a [001] e, salvo rari casi, riflettono immagini multiple; le facce di (011) sono ampie, piane e lucenti e riflettono al goniometro immagini semplici e perfette.

In parecchi cristalli le facce dei prismi (110), (120) si presentano in numero incompleto e talvolta si trovano da un solo lato del piano di simmetria.

Fra i numerosi cristalli esaminati rinvenni due soli geminati, con la legge: piano di geminazione la 100.

Sfaldatura non osservata.

Sopra 011 un piano di massima estinzione, a luce bianca, forma con x un angolo di $9^0,50'$ verso l'angolo piano [011 : $0\bar{1}1$]:[011:100].

Il piano degli assi ottici è normale a (010) e prossimamente normale a 100, attraverso la quale si scorgono gli assi ottici; dispersione orizzontale.

Noi pregammo poi il Prof. Negri a volere esaminare anche il prodotto proveniente dalla leucotina e di compararne la forma cristallina con quella della metilidrocotoina.

I seguenti risultati delle sue misure provano ad evidenza l'identità dei due prodotti.

Angoli	Medie	
	composto proveniente dalla Leucotina	Metilidrocotoina
100 : 110	$59^0,21'$	$59^0,32'$
110 : 120	14 ,06	14 ,07
100 : 011	62 ,06 $^1/_2$	62 ,06
110 : 011	52 ,07	52 ,18 $^1/_2$
$\bar{1}20$: 011	73 ,27	73 ,21

Nei cristalli della metilidrocotoina provenienti dalla leucotina fu osservata inoltre la forma ($\bar{1}11$), non riscontrata nei cristalli

precedentemente esaminati. Gli angoli misurati di codesta forma, come *si scorge* quì sotto, vanno sufficientemente d'accordo con *quelli calcolati* in funzione delle costanti cristallografiche già determinato.

Angoli	Misurati	Calcolati
100 : $\bar{1}$11	76°,43'	76°,31'
110 : $\bar{1}$11	58 ,01	57 ,55
120 : $\bar{1}$11	58 ,10	58 ,18
$\bar{1}$11 : $\bar{1}\bar{1}$1	57 ,04	57 ,16

Anche rispetto alle proprietà ottiche c'ò perfetta identità fra i due corpi.

Dalle esperienze ora descritte risultava dunque accertato in modo assoluto, che la *leucotina* fornitaci dalla fabbrica di E. Merck non era altro che un miscuglio a parti quasi uguali di *metilprotocotoina* e di *metilidrocotoina,* contenente inoltre circa il 10 per cento di *paracotoina.*

Con ciò non era però dimostrato con uguale sicurezza che la *leucotina* descritta da Iobst e Hesse fosse anch'essa un simile miscuglio. Mancava ancora la prova diretta, cioè *lo studio del* contegno di una miscela delle dette sostanze. Ammettendo che la leucotina di Iobst e Hesse sia un miscuglio di metilidrocotoina e di metilprotocotoina si può dedurre dalle analisi eseguite da questi autori il rapporto in cui le due sostanze si trovavano mescolate. Esso risulta all'incirca di 3 parti della prima per 2 della seconda. Noi abbiamo preparato questa miscela ed abbiamo trovato ch'essa si comporta sotto ogni riguardo in modo assai simile alla cosidetta leucotina. Triturando assieme in un mortajo 0,4 gr. di metilprotocotoina e 0,6 gr. di metilidrocotoina, si ottiene una polvere, che si scioglie con grande facilità nell'acido acetico glaciale come la leucotina; svaporando il solvente e facendo cristallizzare il residuo dall'alcool diluito bollente, si ottiene per raffreddamento una massa

di aspetto omogeneo, composta di aghetti bianchi, perfettamente corrispondente alla descrizione data Iobst e Hesse per la lencotina. Anche il punto di fusione del miscuglio si accosta a quello trovato da questi autori per il loro prodotto. Mentre la metilprotocotoina fonde a 134-135° e la metilidrocotoina a 113°, noi abbiamo trovato per il detto miscuglio in differenti saggi i punti di fusione: 97-107°, 102° ed anche 96-98°. Secondo Iobst e Hesse la leucotina fonderebbe a 97°.

Del resto anche dall' attenta lettura della parte del lavoro di Iobst e Hesse, che riguarda la leucotina, si può arguiro cho il prodotto da essi così denominato non sia altro che un miscuglio delle due accennate sostanze. Fino da principio della presente Memoria s' è messo in rilievo come la composizione centesimale della pretesa leucotina stia in mezzo fra quelle della metilprotocotoina e della metilidrocotoina. La stessa relazione sussiste anche per i due derivati bromurati, che Iobst e Hesse ottennero dal loro prodotto e la cui composizione sembra venire in appoggio della formola da essi proposta per la leucotina.

	Derivati monobromurati		Derivati bibromorati	
	Punto di fusione	Quantità di bromo	Punto di fusione	Quantità di bromo
Metilprotocotoina $C_{17}H_{16}O_6$	190-192°	20,25 p. cto. (calcolato)	159°	33,75 p. cto. (calcolato)
Leucotina $C_{17}H_{16}O_5$	187°	21,10 p. cto. (trovato da Iobst e Hesse)	157°	34,75 p. cto. (trovato da Iobst e Hesse)
Metilidrocotoina $C_{16}H_{16}O_4$	147°	22,79 p. cto. (calcolato)	85-86°	37,21 p. cto. (calcolato)

I rapporti delle mescolanze variano alquanto nei due casi, ma

ciò non deve meravigliare, perchè si può attribuire un tale cambiamento di composizione alla differente solubilità dei derivati bromurati. Nella bibromoleucotina predomina evidentemente la *bibromometilprotocotoina* sulla bibromometilidrocotoina. Del resto se sorprende un poco la concordanza delle quantità di bromo, trovate da Iobst e Hesse, coi numeri richiesti dalle loro formolo, non reca affatto meraviglia la poca esattezza nei valori pel carbonio e l'idrogeno :

calcolato		trovato da Iobst e Hesse
per $C_{34}H_{30}Br_2O_{10}(C_{17}H_{15}BrO_5)$		
C	53,83	53,13 per cento
H	3,95	3,86 "
Br	21,11	21,10 "
e per $C_{34}H_{28}Br_4O_{10}(C_{17}H_{14}Br_2O_5)$		
Br	34,93	34,75 "

Il comportamento della leucotina nella fusione con potassa sta del pari in buon accordo con la nostra supposizione. Iobst e Hesse ottennero oltre alla trimetilfloroglucina (il famoso " *idrocotone* ") gli acidi formico, protocatecico e benzoico e la *cotogenina* di cui parleremo più avanti (1). Ora è noto che la metilprotocotoina e la metilidrocotoina danno entrambe per fusione con potassa la trimetilfloroglucina, mentre la prima si scinde inoltre in acido protocatecico e la seconda in acido benzoico. La cotogenina è poi, come si vedrà, un prodotto di trasformazione della metilprotocotoina.

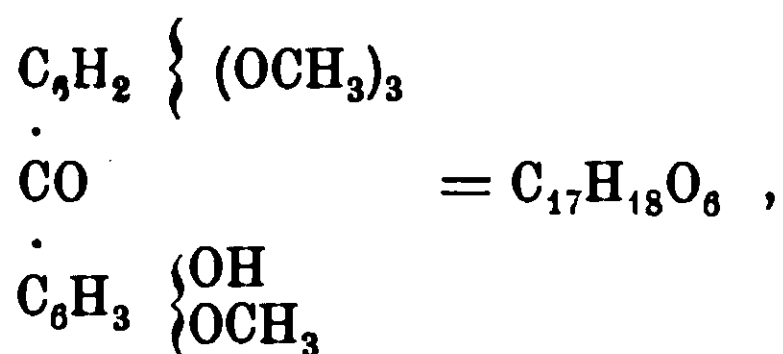
Dopo tuttociò crediamo di non andare errati proponendo che la *leucotina* sia tolta dalla serie dei composti che si rinvengono nelle corteccie di *Coto*, considerandola come un miscuglio formato precipuamente dagli eteri trimetilici della benzoilfloroglucina e della piperonoilfloroglucina.

Sulla cotogenina.

Iobst e Hesse ottennero la sostanza da essi così chiamata per

(1) Trascurando l'aldeide protocateoica, la di eui presenza fra i prodotti della scomposizione non è stata provata dagli autori con sufficiente sicurezza.

fusione con potassa della leucotina e della ossileucotina ossia metilprotocotoina. Non essendo la prima, come ora abbiamo tentato di provare, che un miscuglio di metilidrocotoina e di metilprotocotoina, è da ritenersi la cotogenina quale prodotto di scissione di quest' ultima. L' anno scorso comparando la composizione della cotogenina con quella della *vanilloiltrimetilfloroglucina*

$$\begin{array}{l} C_6H_2 \left\{ (OCH_3)_3 \right. \\ \dot{C}O \\ \dot{C}_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \end{array} \right. \end{array} = C_{17}H_{18}O_6 \ ,$$

abbiamo supposto, che la sostanza descritta da Iobst e Hesse ne fosse l'isomero e possedesse una costituzione analoga, perchè l' analisi pubblicata da questi autori coincide abbastanza bene con la indicata formola :

	trovato da Iobst e Hesse	calcolato per $C_{17}H_{18}O_6$	
C	64,17	64,15	per cento
H	5,54	5,66	"

Se la previsione non è stata confermata dalle nuove esperienze che abbiamo istituito in proposito, non è certo nostra colpa, perchè non soltanto la formola preferita da Iobst e Hesse per la cotogenina :

$$C_{14}H_{14}O_5 \ ,$$

non è esatta—e ciò era facile a presumersi—ma è inesatta anche l'analisi e questo non potevamo prevedere.

Noi abbiamo preparato la Cotogenina seguendo all'incirca il processo indicato da questi chimici, ma partendo naturalmente dalla *metilprotocotoina* pura. Questa sostanza (5 gr.) venne riscaldata in un crogiolo d'argento con potassa (20 gr.). Da principio la *metilprotocotoina* prende un colore giallo, che si fa sempre più scuro, e galleggia senza alterarsi sulla potassa fusa; dopo qualche tempo incomincia con effervescenza la reazione, la massa si fa omogenea e si sviluppano vapori di trimetilfloroglucina. Quì conviene inter-

rompere l' operazione, perchè altrimenti la cotogenina verrebbe scissa ulteriormente. Trattando con acqua si ottiene una soluzione, da cui col riposo si separa la trimetilfloroglucina, che poi si elimina filtrando su lana di vetro. Il liquido alcalino contiene oltre all'acido protocatecico e ad altre sostanze la cotogenina cercata. Si acidifica e si estrae con etere, nel quale passano in soluzione quasi tutte le materie che prima erano salificate dall' alcali. Il residuo dell' estratto etereo viene ripreso con acqua ed indi neutralizzato con carbonato sodico. Da questo liquido l' etere esporta la cotogenina ed altri corpi di natura fenica dei quali non è facile liberarla. Noi abbiamo raggiunto lo scopo lavando questo secondo estratto con acqua e facendo cristallizzare più volte dall'alcool la parte che rimane indisciolta dall' acqua. Il prodotto si separa in tavolette leggermente colorate in giallo, che fondono a 217°.

Iobst e Hesse trovarono per la cotogenina il punto di fusione 210°, le proprietà della sostanza da essi descritta corrispondono però in tutto il resto così completamente con quelle da noi osservate sul nostro prodotto che non vi può essere dubbio intorno all'identità dei due corpi.

La nostra analisi si scosta alquanto, come s'è detto, dai valori pubblicati da Iobst e Hesse e conduce ad un'altra formola:

$$C_{16}H_{16}O_6 \ ,$$

0,1553 gr. di materia diedero 0,3598 gr. di CO_2 e 0,0768 gr. di H_2O,

In 100 parti:

	trovato		calcolato per la formola $C_{16}H_{16}O_6$
	Ciamician e Silber	Iobst e Hesse	
C	63,18	64,17	63,16
H	5,49	5,54	5,26

che trova conferma nella determinazione della quantità di ossimetile fatta col metodo di Zeisel.

0,1418 gr. di sostanza dettero 0,3247 gr. di AgJ.

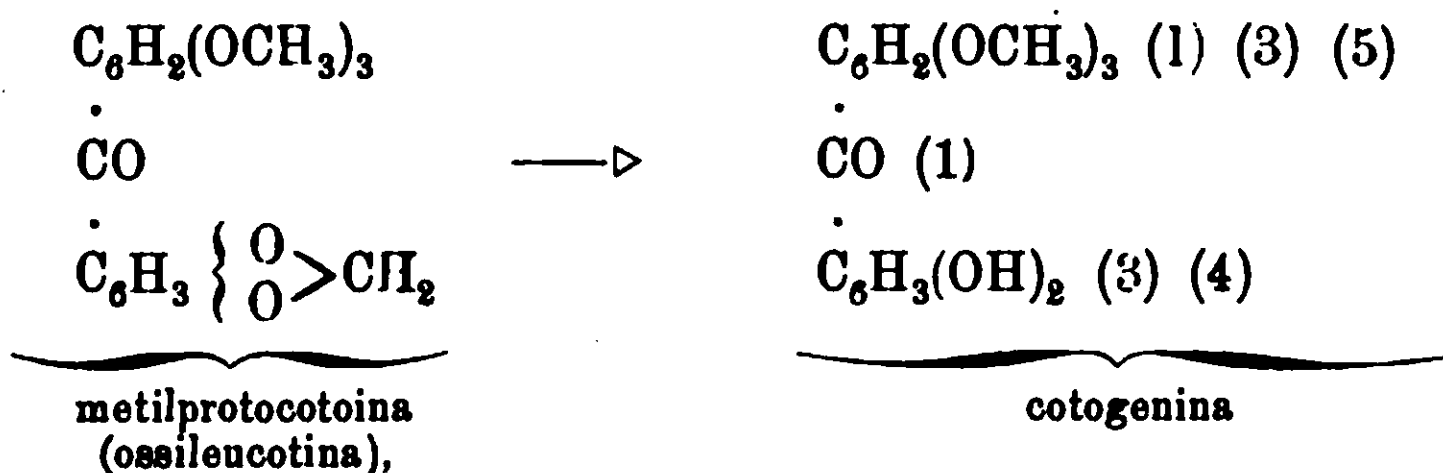
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_7O_3(OCH_3)_3$
OCH_3	30,20	30,59

La cotogenina è poco solubile nell'alcool a freddo, la sua solazione si colora in verde col cloruro ferrico e diventa rossastra coli' aggiunta di carbonato sodico. Negli alcali si scioglie con colorazione gialla, che all'aria imbrunisce.

Le sue proprietà, che coincidono perfettamente con la descrizione data da Iobst e Hesse, dimostrano la presenza di ossidrili fenici e precisamente di quelli derivanti dall' acido protocatecico. Essa dà perciò un *diacetato*, che fonde a 120° e forma prismetti senza colore, raggruppati a stella.

Siccome la cotogenina contiene tre gruppi ossimetilici, così, per la sua provenienza ed il suo comportamento, essa non può avere altra costituzione che la seguente:

$$\underbrace{\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 \\ \cdot \\ CO \\ \cdot \\ C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O \end{array} \right. > CH_2 \end{array}}_{\text{metilprotocotoina (ossileucotina),}} \longrightarrow \underbrace{\begin{array}{l} C_6H_2(OCH_3)_3 \ (1)\ (3)\ (5) \\ \cdot \\ CO\ (1) \\ \cdot \\ C_6H_3(OH)_2\ (3)\ (4) \end{array}}_{\text{cotogenina}}$$

e deve essere considerata, come l'*etere trimetilico dell' 1-3-5-triossibenzoprotocatecone* o *etere trimetilico della protocatecilfloroglucina.*

Nella fusione con potassa l' ossileucotina perde il metilene più facilmente dei metili, ciò che sta in buona relazione col fatto da noi più volte osservato, che il gruppo biossimetilenico viene saponificato più facilmente del gruppo ossimetilico.

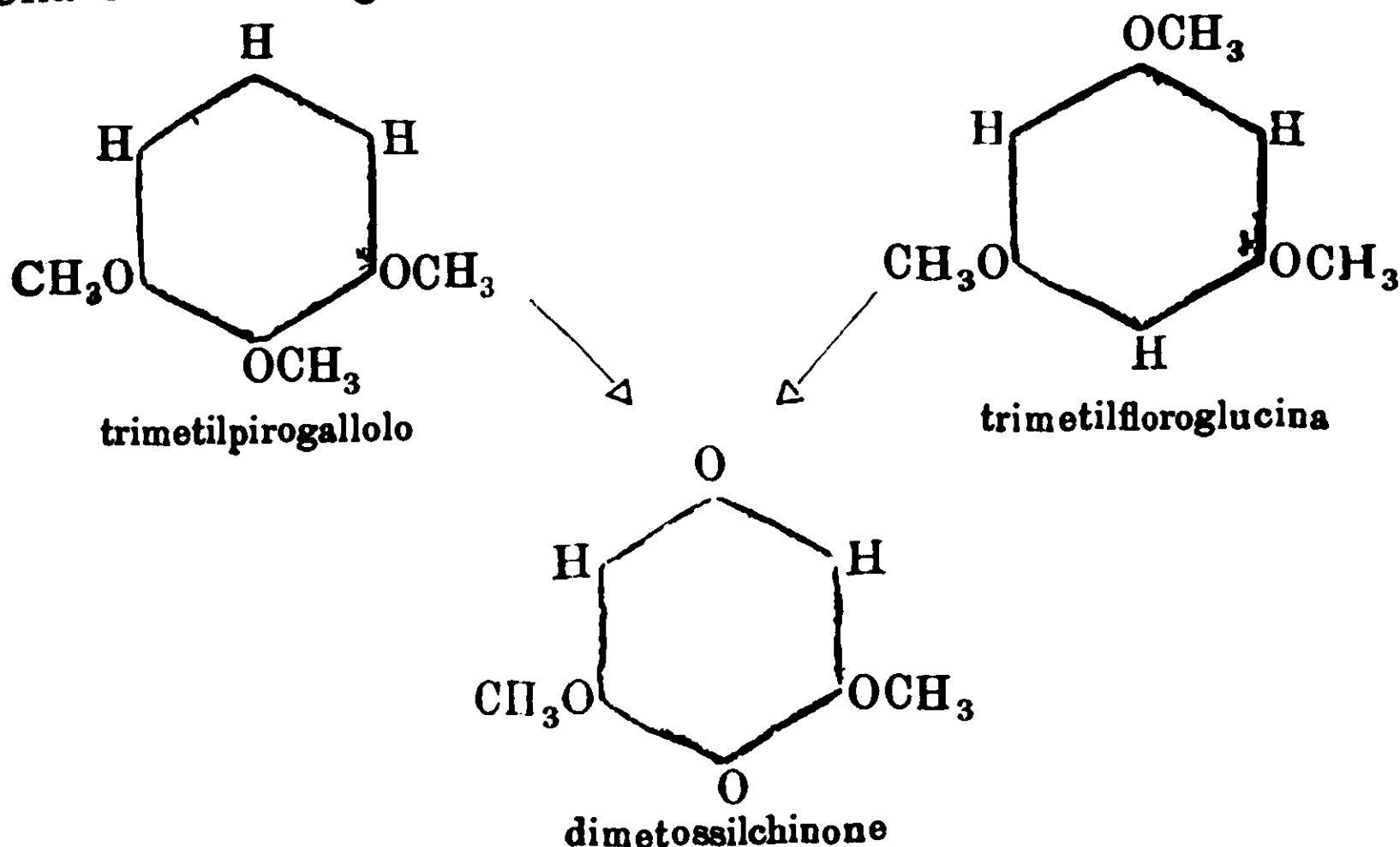
Iobst e Hesse ottennero nella fusione con potassa della leucotina e dalla ossileucotina oltre alla cotogenina ed alle sostanze acide (protocatecico e benzoico) un altro composto di natura fenica, che essi credettero essere l' aldeide protocatecica. Certo è che nella parte insolubile in carbonato sodico dei prodotti della fusione con potassa della metilprotocotoina, sono contenute, oltre alla cotogenina, molte altre sostanze in parte oleose o resinoso, da cui è difficile separare dei composti cristallizzati. Noi ottenemmo, dalla parte solubile nell' acqua, una sostanza cristallizzata in foglietto, che fondeva intorno a 97-99°, ma in quantità insufficiente per essere completamente depurata. Non abbiamo potuto riscontrare la presenza dell'aldeide protocatecica, la di cui formazione sembra a priori assai poco probabile.

Del resto lo studio completo dei prodotti di scissione della piperonoiltrimetilfloroglucina colla potassa, non ci sembrò degno di speciale interesse e non abbiamo perciò creduto necessario di proseguirlo ulteriormente.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, 10 aprile 1893.

Sul dimetossilchinone simmetrico; nota di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

L'etere trimetilico della floroglucina è stato fin ora poco studiato perchè la sua preparazione dalla floroglucina non è una delle più facili. Possedendo una certa quantità di questa sostanza, che è uno dei prodotti di scomposizione di alcune *Cotoine* ci sembrò utile determinare con qualche dettaglio il suo comportamento. Di questo ci occuperemo probabilmente più a lungo in altra Memoria e non tratteremo per ora che di un suo prodotto di ossidazione, che si ottiene coll'acido cromico.

È noto che l'etere trimetilico del pirogallolo [1] dà per ossidazione coll'acido nitrico il dimetossilchinone simmetrico scoperto dal Hofmann [2]. Data la costituzione di questa sostanza ci sembrò assai probabile ch' essa avesse a formarsi anche per ossidazione della trimetilfloroglucina:

(1) Vedi W. Will, Ber. 1888, pag. 602 e 2020.

(2) Ber. 1878, pag. 332.

Come si vede la trasformazione sarebbe in entrambi i casi essenzialmente la stessa e verrebbe a confermare la costituzione del chinone ottenuto dal pirogallolo.

La reazione avviene realmente nel modo previsto, per cui quel " chinone " a cui Hesse accenna nel suo articolo sulla *leucotina* nel dizionario del Fehling ([1]) e di cui in una nota si riserba lo studio non è altro che il *dimetossilchinone simmetrico* e perciò una sostanza già nota.

Hesse dice di aver ottenuto un chinone speciale per ossidazione dell'*idrocotone* (trimetilfloroglucina) con acido cromico in soluzione acetica e chi sa quale interessante sostanza avrà egli creduto di avere scoperto !

La preparazione della trimetilfloroglucina riesce facilmente scaldando con potassa la metilidrocotoina o la metilprotocotoina o il miscuglio delle due sostanze, la cosidetta leucotina. La prima si scinde assai facilmente e basta scaldarla in un crogiolo con l'alcali fino a che la massa entra in effervescenza, la seconda invece è più resistente, forse perchè si trasforma prima in cotogenina con eliminazione del metilene. Operando con un miscuglio dei due corpi conviene fondere la massa moderatamente e poi distillare il prodotto che si separa per trattamento con acqua, in una storta con potassa polverizzata. In questo modo si ottiene la trimetilfloroglucina in buona quantità.

L'ossidazione venne eseguita sciogliendo 2 gr. della sostanza in cca. 40 cc. di acido acetico glaciale e trattando la soluzione bollente con 5 gr. di anidride cromica. La reazione si compie prontamente con effervescenza e dal liquido verde si deposita per raffreddamento il composto cercato. Versando nell' acqua si ottiene un precipitato giallo cristallino, che si purifica senza difficoltà facendolo cristallizzare dall'alcool bollente e poi sublimare fra due vetri d' orologio. Si ottengono aghi gialli, che fondono a 249° in corrispondenza col punto di fusione indicato da Hofmann e da W. Will.

L'analisi confermò l'identità della sostanza col dimetossilchinone.

([1]) Fehling. Handwörterbuch der Chemie. Bd. IV, pag. 78.

0,2050 gr. di materia dettero 0,4286 gr. di CO_2 e 0,0900 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_8O_4$
C	57,02	57,14
H	4,88	4,76

e così pure la determinazione della quantità di ossimetile in essa contenuta :

0,1998 gr. di sostanza dettero 0,5553 gr. di AgJ.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_6H_2O_2(OCH_3)_2$
OCH_3	36,66	36,90

Tutte le sue proprietà corrispondono alla descrizione data da W. Will.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, 10 aprile 1893.

Sintesi di omologhi dell'1-fenilpirrazolo;

nota di L. BALBIANO e G. MARCHETTI.

Le esperienze che descriviamo in questa Nota, sono state instituite per corredare di nuovi fatti l'analogia di comportamento che esiste fra il nucleo pirrazolo e la piridina, analogia che uno di noi ha fatto rilevare in diverse occasioni.

Si sa dalle ricerche di W. Hofmann (1) che le aniline secondarie sottoposte all' azione del calore danno origine ad aniline primarie omologhe, mediante distacco del radicale alchilico dall' azoto ed emigrazione del medesimo nel nucleo fenile.

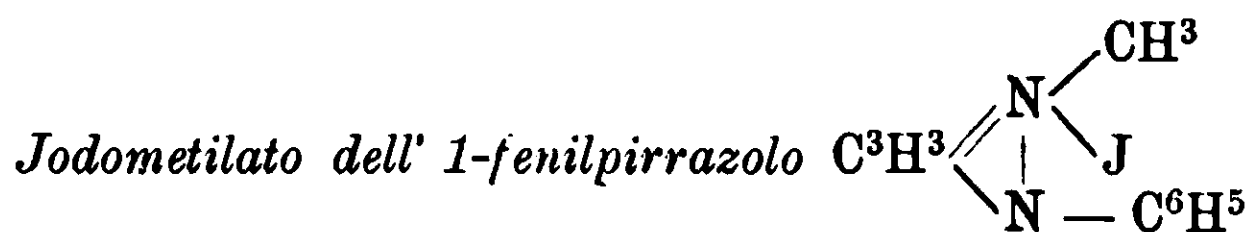
Il Ladenburg (2) applicò questa reazione alla piridina ed ottenne una serie di omologhi superiori di questa base.

(1) Berl. Berichte **5**, 720; **7**, 526.

(2) Berl. Berichte **16**, 2059; Liebig's Ann. t. **247**, p. I.

Era perciò interessante provare se quei pirrazoli che hanno la proprietà di addizionare joduri alchilici, fossero capaci di originare omologhi per riscaldamento del joduro quaternario, staccandosi il radicale alchilico dall' azoto, per sostituire idrogeno metinico del nucleo.

Abbiamo scelto per fare le nostre esperienze l' 1-fenilpirrazolo, perchè è il composto pirrazolico che si può avere più facilmente; inoltre ci sorrideva la speranza che, addizionando dapprima joduro di metile e poi riscaldando il jodometilato, il metile emigrasse a sostituire l'idrogeno nella posizione 4, cioè l' idrogeno più reazionabile del nucleo, ed avere così l' 1-fenil-4-metilpirrazolo, unico isomero dei tre previsti dalla teoria che finora non sia stato ottenuto. L' esperienza corrispose pienamente alle nostre previsioni ed oltre all'aver dimostrato ancora in questa direzione l' analogia di comportamento fra il nucleo piridico ed il pirrazolico, siamo riusciti a completare la serie dei 1-fenil-metil-pirrazoli isomeri.

Jodometilato dell' 1-fenilpirrazolo $C^3H^3 \langle \begin{matrix} N \langle \begin{matrix} CH^3 \\ J \end{matrix} \\ | \\ N - C^6H^5 \end{matrix}$

Si ottenne riscaldando in tubo chiuso alla temperatura di 100^0 per 7 ad 8 ore, quantità equimolecolari di joduro metilico e di 1-fenil-pirrazolo. La reazione fu quasi quantitativa, mentre che operando in un pallone riscaldato a bagno maria e comunicante con una colonna di mercurio alta 50 cm. si ebbe solo la trasformazione della metà circa del pirrazolo in jodometilato. Per depurare il composto da un po' di resina che l'accompagnava, non si ebbe che a sciogliерlo nell'alcole assoluto ed a precipitarlo con 3 a 4 volumi di etere. La polvere cristallina, bianca, pesante, che si ottenne, dette all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2908 di sostanza disseccata sull'acido solforico dettero cc. 25 di azoto misurati alla temperatura di 20^0,5 ed alla pressione ridotta a 0^0 di 752^{mm},82.

Gr. 0,2081 di sostanza richiesero cc. 7,25 di soluzione N/10 di $AgNO^3$.

Da questi dati si calcola in 100 parti :

	trovato	calcolato
N	9,70	9,80
J	44,07	44,30

Il jodometilato di 1-fenilpirrazolo cristallizza dall' acqua, nella quale è molto solubile anche a freddo, in belle lamine splendenti, che fondono decomponendosi alla temperatura di 178-179°. Si scioglie nell'alcool ed è insolubile nell'etere.

1-Fenil-4-metilpirrazolo $C^3H^2CH^3N^2C^6H^5$.

Riscaldammo il jodometilato in tubo chiuso, dapprima per 5 a 6 ore alla temperatura di 240°, indi per $^3/_4$ d'ora a 300°. La sostanza si trasformò in una massa vischiosa quasi nera, ed all' apertura del tubo si notò una considerevole pressione. Il prodotto della reazione venne trattato con acqua e successivamente con etere per estrarlo dai tubi. Rimase indisciolta un po' di resina nera peciosa. Mediante imbuto a robinetto si separò lo strato acquoso, che teneva in soluzione acido jodidrico ed un po' di jodometilato indecomposto, dallo strato etereo, il quale, agitato con soluzione di idrato potassico per assorbire il jodio messo in libertà, lasciò coll'evaporazione dello sciogliente un olio bruno che distillava fra 242° e 270°. Con ripetute distillazioni frazionate si riuscì a separare una porzione bollente da 264-266°. La rendita fu la seguente : da gr. 120 di jodometilato, che rappresentano gr. 61,8 di 1-fenilpirrazolo, si ottenne gr. 34 di olio greggio, e da questo gr. 5 di composto bollente fra 264° e 266°.

L'analisi di questa frazione dette il seguente risultato :

Gr. 0,1063 di sostanza dettero cc. 16,2 di azoto misurati alla temperatura di 14°,6 ed alla pressione ridotta a 0° di 754^{mm},86.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato
N	17,84	17,71

Il composto ottenuto è un liquido leggermente colorato in giallo,

di odore aromatico, insolubile nell' acqua; bolle indecomposto alla temperatura di 264-266^0 (termometro nel vapore): raffreddato a — 15^0 si conserva liquido.

Nelle porzioni bollenti sotto 264^0 ricercammo se alle volte si trovassero gli altri due isomeri dell' 1-fenil-metilpirrazolo; perciò sulla frazione bollente tra 253^0 e 260^0 [1] venne prima fatta una determinazione di azoto e poi sottoposta all'ossidazione.

Gr. 0,1286 dettero cc. 21,25 di azoto misurati alla temperatura di 21^0,8 ed alla pressione ridotta a 0^0 di 758^{mm},13.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^3H^3N^2C^6H^5$	per $C^3H^2CH^3N^2C^6H^5$
N	18,61	19,44	17,71

La quantità d'azoto ottenuta ci dimostrò che questa frazione è una miscela di 1-fenilpirrazolo e di 1-fenil-metilpirrazolo. S sottopose la miscela all' ossidazione nel modo che sarà descritto più avanti e si ottenne esclusivamente l'acido carbopirrazolico fondente a 219-220^0, cioè l'acido 1-fenil-4-carbopirrazolico. Così rimase dimostrato che nell'emigrazione del metile per azione del calore sul jodometilato si forma soltanto l'1-fenil-4-metilpirrazolo.

Al fine di meglio caratterizzare il nuovo pirrazolo, ne preparammo alcuni derivati.

Cloroplatinato $(C^3H^2CH^3N^2C^6H^5HCl)^2PtCl^4 , 2H^2O$.

Si ottenne facilmente precipitato in fini aghi giallo-rossi, trattando una soluzione del pirrazolo in acido cloridrico fumante con soluzione di cloruro platinico. È solubile nell' acqua e fonde decomponendosi alla temperatura di 159-160^0. Il punto di fusione non varia quando è anidro; perde le due molecole d'acqua di cristallizzazione soggiornando nel vuoto sull'acido solforico.

Difatti :

Gr. 0,5225 di sale asciugato fra carta e disseccato all' aria, perdettero in 24 ore nel vuoto sull' acido solforico gr. 0,0246 di H^2O.

[1] L'1-fenil-3-metilpirrazolo e l'1-fenil-5-metilpirrazolo bollono entrambi alla temperatura di 254-255^0.

Ossia in 100 parti :

	trovato	calcolato
H^2O	4,70	4,73

Gr. 0,1998 di sale secco dettero gr. 0,0535 di platino.

	trovato	calcolato
Pt	26,78	26,77

Sottoposto il cloroplatinato anidro all' azione del calore, perde quattro molecole di acido cloridrico e si trasforma nel composto dicloroplato-1-fenil-4-metilpirrazolo.

Gr. 0,2981 di sale secco riscaldati da 130 a 160° perdettero gr. 0,0596 di acido cloridrico.

In 100 parti :

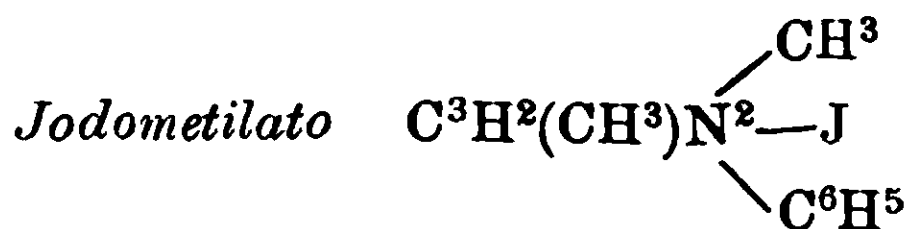
	trovato	calcolato per $(C^3H^2CH^3N^2C^6H^5HCl)^2PtCl^4—4HCl$
HCl	19,99	20,13

Gr. 0,1824 del composto rimasto dettero alla calcinazione gr. 0,0614 di platino.

Cioè in 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C^3HCH^3N^2C^6H^5)^2PtCl^2$
Pt	33,66	33,54

Il dicloroplato-1-fenil-4-metilpirrazolo è una polvere giallo chiara insolubile nell'acqua; non fonde nemmeno a 250°.

Jodometilato $C^3H^2(CH^3)N^2\begin{cases} CH^3 \\ J \\ C^6H^5 \end{cases}$

Si ottenne riscaldando per 5 a 6 ore a 100° in tubo chiuso, quantità equimolecolari di pirrazolo e di joduro di metile. La massa cristallina ottenuta si sciolse in alcool assoluto e si precipitò il composto con etere secco. Cristallizza dall' acqua, nella quale è molto solubile in aghi pure solubili nell'alcool e fusibili a 160°.

Una determinazione di jodio dette il seguente risultato :

Gr. 0,1966 di sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico richiesero cc. 6,6 di soluzione N/10 di $AgNO^3$.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
J	42,47	42,24

Si tentò anche di preparare nello stesso modo il jodoetilato, ma le due sostanze riscaldate a 100° in tubo chiuso per 5 a 6 ore non si addizionarono e si riottenne joduro d'etile ed 1-fenil-4-metilpirrazolo. Il pirrazolo da noi preparato si comporta perciò come il suo isomero 1-fenil-3-metilpirrazolo [1].

Acido 1-fenil-4-carbopirrazolico.

Gr. 3 di 1-fenil-4-metilpirrazolo sospesi in 50 cc. di acqua contenente in soluzione 1 grammo di idrato potassico, vennero addizionati poco a poco di gr. 6 di permanganato potassico sciolti in circa 100 cc. di acqua, agitando frequentemente e riscaldando la massa a 90-95°.

Finita la reazione si ricuperò il pirrazolo inalterato (all'incirca 2 gr.) mediante distillazione in corrente di vapore e si sottopose di nuovo all'ossidazione nelle stesse condizioni.

L'acido formatosi si estrasse con etere e si cristallizzò diverse volte dall'acqua calda. Cristallizza in begli aghi bianchi che fondono a 219-220°.

All'analisi dette il seguente risultato :

Gr. 0,1449 di sostanza seccata sull'acido solforico dettero cc. 19,4 di azoto misurati alla temperatura di 23°,8 ed alla pressione ridotta a 0° di 756 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	14,93	14,89

(1) Rosseo, " Beiträge zür Kenntniss einiger Pyrrazolabkömmlinge ". Inaugural-Dissertation 1891, p. 24.

Il sale argentico, ottenuto per doppia decomposizione fra il sale ammonico e nitrato d'argento, è un precipitato bianco caseoso che al calore imbrunisce.

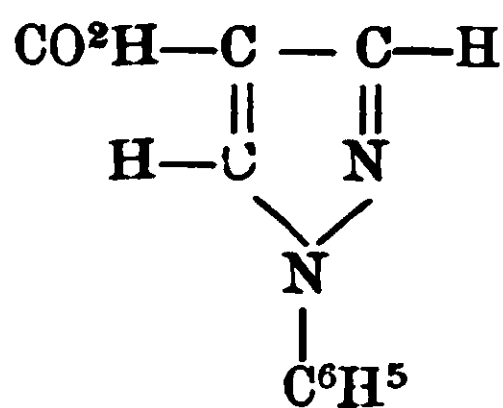
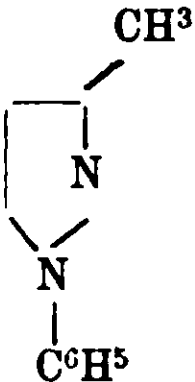
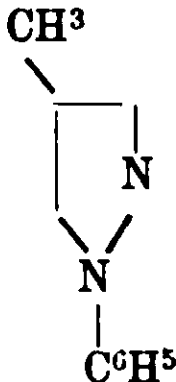
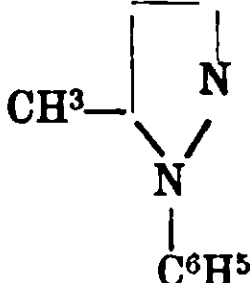
La determinazione dell'argento dette il seguente risultato:

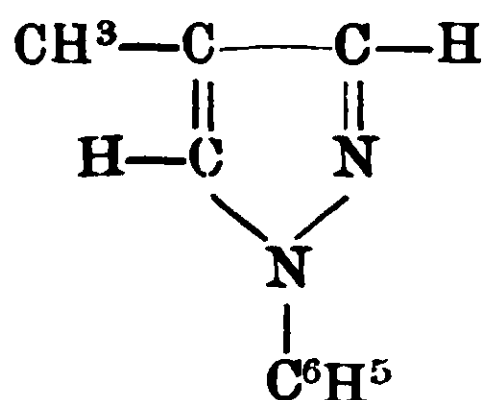
Gr. 0,4119 di sale disseccato sull' acido solforico lasciarono alla calcinazione gr. 0,1505 di argento.

Ossia in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^{10}H^{8}N^{2}O^{2}Ag$
Ag	36,53	36,61

Il punto di fusione (219-220°) e le proprietà del sale argentico non lasciano alcun dubbio sulla identità dell' acido ottenuto con quello preparato da L. Knorr ed H. Laubmann (1) al quale spetta la costituzione espressa dallo schema:

```
CO²H—C — C—H
     ||   ||
   H—C    N
      \  /
       N
       |
      C⁶H⁵
```

perciò all' 1-fenil-metilpirrazolo descritto spetta la costituzione espressa dallo schema:

```
CH³—C——C—H
    ||   ||
  H—C    N
     \  /
      N
      |
     C⁶H⁵
```

(1) Berl. Berichte t. 22, p. 180.

Riassumiamo nel seguente specchietto le caratteristiche dei tre 1-fenil-metilpirrazoli isomeri :

	1-fenil-8-metil-pirrazolo	1-fenil-4-metil-pirrazolo	1-fenil-5-metil-pirrazolo
	CH^3 N N C^6H^5	CH^3 N N C^6H^5	CH^3— N N C^6H^5
Punto di fusione	Cristallizza in aghi + 37^0	liquido a — 15^0	liquido in un misto frigorifico
Punto di ebollizione	254-255^0 (termometro imm. nel vapore a 190^0)	264-266^0 (termometro nel vapore)	254-255^0 (termometro imm. nel vapore a 190^0)
Cloroplatinato	con $2H^2O$ grosse lamine di color rosso arancio; con $3H^2O$ prismi aciculari rosso-arancio; fonde idratato a 153^0 „ anidro a 173^0 con decomposizione	$2H^2O$ fini aghi giallo-rossi; fonde tanto idratato che anidro a 159-160^0 decomponendosi	$2H^2O$ [1] aghi giallo-chiari; fonde idratato a 149^0 „ anidro a 171^0 decomponendosi
Jodometilato	Dall'alcool cristallizza in piccoli cubi — fonde a 144^0	Cristalli aghiformi — fonde a 160^0	Dall'alcool cristallizza in piccoli cubi — fonde a 296^0 con decomposizione
Jodoetilato	Non si potè ottenere	Non si potè ottenere	Aghi bianchi lunghi— fonde a 208^0

Roma. Istituto chimico della R. Università.

---

[1] Berl. Berichte t. 22, p. 178.

Sopra alcune tetine isomere;

nota di G. CARRARA.

Lo solfo non ha ricevuto ancora, come il carbonio da Henry [1], una dimostrazione dell'eguaglianza delle sue valenze. Naturalmente non credo sia una dimostrazione concludente quella di Klinger e Maassen [2] perchè questi si limitarono a contestare il caso di isomeria osservato da Krüger [3] nella dietilmetilsolfina; e, anche *ammettendo* che abbiano ragione, trattandosi di un composto dove due delle valenze dello solfo sono legate a due radicali uguali, l'etile, resterebbe sempre la possibilità dell'isomeria, qualora questi due radicali fossero diversi.

Per quanto non sia noto fino ad ora alcun isomero di posizione, vi è però una serie di fatti che qualora, non trovasse altra spiegazione, tenderebbe ad appoggiare l'ipotesi di una diversità di valore fra le varie valenze dello solfo.

Infatti, nei solfuri organici, si osserva in generale una grande difficoltà, in parecchi casi una vera impossibilità, di far entrare nella molecola residui alchilici elevati della serie alifatica, quando lo solfo si trova già legato ad altri residui più bassi; mentre il fatto inverso è reazione generale.

Per esempio: si vede avvenire la reazione fra la mercaptide sodio amilica e joduro di etile, con formazione del solfuro di etil-amile, mentre il solfuro di etilamile non si forma se si agisce con joduro d'amile sulla mercaptide sodio etilica.

Obermeyer [4] facendo reagire sulla mercaptide piombo metilica il joduro d'isopropile, non ottenne il solfuro d'isopropilmetile, mentre lo ebbe operando inversamente.

Così pure non ottenne il solfuro di amilmetile trattando con joduro d'amile la mercaptide metilpiombica, mentre lo ebbe trattando con joduro di metile la mercaptide amilpiombica.

Lo stesso Obermeyer dice di aver ottenuto il solfuro di allilme-

(1) Bull. Acad. roy. de Belg. [9] 12°; Compt. rend. 104, 1886. 1106.
(2) Liebig's Annalen CCXLIII, 193. — Id. CCLII, 241.
(3) Journ. für Prakt. Chem. [2] XVI, 193.
(4) Berichte XX, 2918.

tile dalla mercaptide metilpiombica e joduro d'allile, però l'analisi che egli presenta non è tale da escludere ogni dubbio.

Ottenne invece il solfuro di metilbenzile trattando la mercaptide sodiometilica con cloruro di benzile.

Questo sarebbe l' unico caso nel quale sembrerebbe accertato esservi eccezione; però data la grande stabilità del nucleo benzolico si può considerare il benzile come avente un comportamento, rispetto alle valenze dello solfo, analogo al metile più dell'isopropile a lui così inferiore in numero d'atomi di carbonio.

E non sembra che la ragione di tale diversità di comportamento risieda nella diversa affinità del jodio, o dell' alogeno in genere, verso il gruppo alchilico diverso, perchè in analoghe condizioni la reazione va indifferentemente. Per esempio, nel caso della formazione degli eteri misti dagli alcoolati e joduri alcoolici.

Williamson ([1]) ottenne così l'etere etilmetilico tanto dall'alcoolato sodio etilico quanto da quello sodio metilico coi rispettivi joduri di metile e d' etile, ottenne l' etere etilamilico tanto dall' etilato potassico e joduro d' amile quanto dall' amilato potassico e joduro di etile.

Lieben e Rossi ([2]) ottennero l' etere etilbutilico dal joduro di butile e alcoolato sodico.

Certamente questi fatti vanno verificati sopra un numero maggiore di composti, prima di pronunciarsi sopra una questione di tanto interesse.

Nei composti organici dove lo solfo funziona da tetravalente, nelle solfine cioè e nelle tetine, avviene lo stesso fatto sotto altra forma.

Si osserva che questi composti sono tanto meno stabili quanto più s'allungano le catene dei residui alchilici e cresce la differenza fra loro. E questo al punto che, leggere elevazioni di temperatura e l'aggiunta di solventi neutri bastano per trasformarli nei composti contenenti un numero minore d'atomi di carbonio, come già Klinger e Maassen ([3]) ed io stesso ebbi ad osservare ([4]).

([1]) Liebig's Annalen LXXXI, 77.
([2]) Liebig's Annalen CLVIII, 167.
([3]) Liebig's Annalen CCLII, 241.
([4]) Gazzetta chimica, t. XXII, pag. 408, parte I.

Mi successe così di ottenere l'joduro di dimetiletilsolfina dal joduro di propile e solfuro di etilmetile; di ottenere il joduro di trimetilsolfina dal joduro di metile e solfuro d'allile contrariamente a Cahours [1] che dice di aver avuto il joduro di triallilsolfina; di ottenere, come vedremo nel corso di questo lavoro, i composti della dimetiletilsolfina da quelli della dimetil-α-propioniltetina ecc.

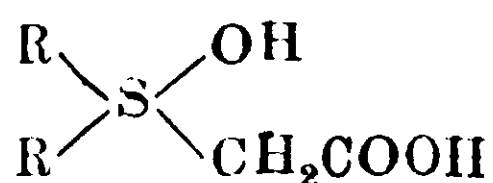
L'ammettere la diversità delle valenze dello solfo per spiegare questi fatti si presenta come una seducente ipotesi, però ancora troppo azzardata e non sufficientemente suffragata dall'esperienza. Questa ipotesi però non è nuova e già il van't Hoff [2], fondandosi sul caso d'isomeria osservato da Krüger [3] ed al quale accennai in principio della presente Nota, ammetteva, fra le valenze dello solfo, due spiccatamente positive e due negative; però, dopo che Klinger e Maassen [4] contestarono, e sembra con ragione, il caso d'isomeria osservato da Krüger, l'ipotesi del van't Hoff mancava d'ogni altro fondamento.

Per portare un contributo alla risoluzione di un problema di tanta importanza la via più sicura mi parve quella di preparare composti in cui lo solfo fosse legato a quattro gruppi differenti e vedere poi se con metodi di formazione diversi si giungesse a combinazioni isomere.

Come dissi la facilità di scomposizione di questi composti è una grave difficoltà da vincere. Parecchi tentativi fatti con le solfine non mi diedero risultati concludenti. Ricorsi perciò alle tetine con le quali fui più fortunato.

Metiletiltetina.

Le tetine sono corpi analoghi alle solfine della formula generale:

$$\begin{matrix} R \diagdown & & \diagup OH \\ & S & \\ R \diagup & & \diagdown CH_2COOH \end{matrix}$$

I cui primo termine, dimetiltetina, è stato ottenuto da Crum Brown

(1) Zeitschrift für Chemie 1865, 438.

(2) Ansichten über Organische Chemie pag. 63 (Braunschweig 1881).

(3) Memoria citata.

(4) Memoria citata.

e Letts ([1]) facendo agire l' acido bromoacetico sul solfuro di metile e trattando poscia con ossido d' argento umido il composto formatosi.

Io feci reagire porzioni equimolecolari di acido bromoacetico e solfuro di etilmetile, a freddo. In principio l'acido si scioglie senza che si renda sensibile reazione alcuna, però, dopo pochi minuti, la massa si intorbida e si depone una sostanza densa sciropposa. Questa sostanza, separata dal liquido sovrastante per decantazione e addizionata di etere assoluto, dopo un paio di giorni si rapprende in una massa cristallina, costituita da grossi cristalli simili al romboedro. Raccolti, compressi rapidamente fra carta si sciolgono a freddo in alcool assoluto e si precipitano si lavano con etere anidro.

Questa sostanza è il bromuro di metiletiltetina; è fortissimamente deliquescente; è solubile in alcool, insolubile in etere ed in benzolo. Ha reazione acida; questa reazione non dovrebbe essere dovuta all'acido bromoacetico perchè questo è solubilissimo nell'etere.

Quando è perfettamente asciutto fonde scomponendosi a 84°.

All'analisi ebbi:

I. da gr. 0,4804 di sostanza gr. 0,4168 di bromuro d'argento.
II. „ 0,3912 „ gr. 0,3405 „ „
III. „ 0,3399 „ gr. 0,3450 di CO_2 e gr. 0,1586 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_5H_{11}O_2SBr$
Br =	36,92	37,04	—	37,20
C =	—	—	27,68	27,90
H =	—	—	5,18	5,11

Allo scopo di vedere se, usufruendo del metodo crioscopico, fosse possibile avere il peso molecolare di queste tetine, onde escludere l' obbiezione che si fa alla tetravalenza dello solfo in questi composti, considerandoli cioè aggruppamenti molecolari, io ho determinato l' abbassamento del punto di congelamento di alcune

([1]) Crum Brown and E. Letts. " On Dimethyl-Thetine and its Derivatives ". Edinb. Soc. Trans. Vol. XXVIII, pag. 561, anno 1878.

soluzioni acquose di questo bromuro, senza però avere risultati concludenti. E questo perchè, al pari di altri bromuri, si trova dissociato in soluzione

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec.
1,194	0,27	0,226	48,5
0,850	0,20	0,235	50,5
0,463	0,10	0,216	46,4

Si ha un abbassamento molecolare maggiore di quello osservato da Nasini e Costa [1] per il bromuro di dimetiltetina, ma ciò è probabilmente dovuto alla diversa concentrazione, che nelle esperienze loro va dal 3 al 7 $^0/_0$.

Analogamente alle solfine queste tetine formano dei cloroplatinati ben definiti. Preparai il cloroplatinato della etilmetiltetina, trattando il bromuro in soluzione acquosa con cloruro d' argento di recente precipitato, fino a totale eliminazione del bromo. Indi precipitai il cloruro di etilmetiltetina così avuto, e dal quale si era evaporata l'acqua in gran parte, con soluzione alcoolica eterea di cloruro di platino.

Il precipitato raccolto e lavato con alcool ed etere si fa ricristallizzare dall'acqua leggermente alcoolica.

All'analisi da:

I. gr. 0,3580 di cloroplatinato ebbi gr. 0,1028 di platino.
II. gr. 0,3127 " ebbi gr. 0,0902 "
III. gr. 0,3040 " ebbi gr. 0,0868 "
IV. gr. 0,7496 " ebbi gr. 0,4858 di CO_2 e gr. 0,2292 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato				calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	$(C_5H_{11}O_2SCl)_2 . PtCl_4$
Pt =	28,71	28,84	28,55	—	28,65
C =	—	—	—	17,67	17,72
H =	—	—	—	3,39	3,24

(1) " Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello solfo ne' suoi composti ", pag. 96 (Pubblicazione dell'Istituto chimico di Roma, 1891).

Questo cloroplatinato fonde scomponendosi a 167^0 carattere come vedremo di un certo valore perchè serve a distinguerlo dagli altri isomeri. Il prof. Panebianco fece studiare sotto la sua direzione i cristalli di questo cloroplatinato dal sig. Edoardo Billows, il quale gentilmente mi comunicò quanto segue :

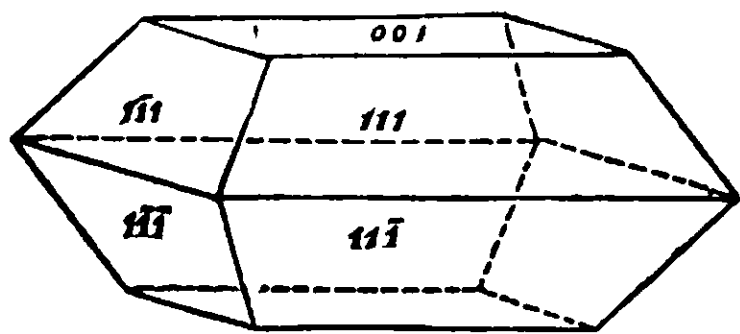
Cloroplatinato di metiletilletina.

" Sistema cristallino : trimetrico

$$a : b : c = 0,9462 : 1 : 1,0133$$

" Forme osservate : (001) , (111).
" Combinazioni osservate : (111) , (111) , (001).

angoli	misurati	calcolati
$111 : \bar{1}11$	73^0,54′	*
$111 : 1\bar{1}1$	69^0,20′	*
$\bar{1}11 : \bar{1}1\bar{1}$	68^0,10	68^0,18

" I cristallini che mostrano la (001) sono generalmente allungati secondo lo spigolo [111 : 001] = [$1\bar{1}0$], con facce discretamente splendenti. Il pinacoide (001) presenta invece le sue facce generalmente leggermente convesse, per cui non si è potuto fare alcuna misura angolare fra esse e le adiacenti della (111). — I cristallini (111) sono qualche volta anch'essi allungati come avanti si è detto secondo lo spigolo [111 : $11\bar{1}$] = [$1\bar{1}0$]. — A prima giunta si crederebbe che si abbia da fare con la combinazione di due prismi trimetrici normali fra loro con o senza il pinacoide.

" Difatti l'angolo vero fra gli spigoli [$1\bar{1}1$: 001] e [111 : 001] è di 93^0,10′, e quindi poco diverso dal retto : la 001 a prima giunta sembra un rettangolo.

" Sfaldatura (001) facile nei cristalli (111); meno facile in quelli che mostrano la 001 convessa.

" I cristalli sono rossi tendenti al giallo aranciato.— In lamine

sottili ($^1/_2$ millimetro circa) sono gialli aranciati per trasparenza e non mostrano sensibile policroismo.

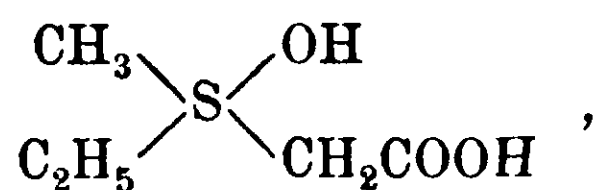
« In un cristallino, dei meno piccoli, sul quale però non fu possibile la misura degli angoli, dopo alcuni tentativi si riuscì a fare una lamina approssimativamente normale alla bisettrice acuta, che è parallela ad uno degli assi cristallografici normali a [001]. La detta lamina mostra doppia rifrazione *negativa*: $2E_a = 70^0$ circa (luce rossa).

« Il senso della dispersione è $\rho < v$.

« La colorazione gialla delle lamine non permette le misure a luce azzurra ».

Trattando il bromuro di metiletiltetina in soluzione acquosa con poco più che la corrispondente quantità di ossido d'argento umido, di recente precipitato, e scaldando leggermente per pochi minuti, si ha in soluzione la etilmetiltetina con poco argento. Si elimina quest' ultimo con la corrispondente quantità di acido cloridrico; indi si evapora l'acqua distillando a pressione ridotta; la sostanza densa sciropposa che resta, se è perfettamente incolora e limpida, si pone nel vuoto sull'acido solforico dove cristallizza dopo qualche giorno; se invece, come succede il più delle volte, resta nella massa qualche traccia di sale d' argento, si riprende, dopo evaporazione dell'acqua, con alcool assoluto e si filtra; si scaccia l'alcool distillando a pressione ridotta, indi si pone a cristallizzare nel vuoto sull'acido solforico. È una sostanza bianca deliquescente a reazione neutra al tornasole.

Non è l'idrato del bromuro dal quale si è partiti, cioè la vera etilmetiltetina della formola

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup OH \\ & S & \\ C_2H_5 \diagup & & \diagdown CH_2COOH \end{matrix} ,$$

ma un prodotto di eliminazione di una molecola d' acqua da una molecola di idrato.

Le analisi vanno condotte con grandi precauzioni perchè la sostanza si scompone a temperatura relativamente bassa e dà prodotti che possono passare inalterati anche attraverso un lungo tratto di cromato di piombo rovente.

Eccone i risultati :

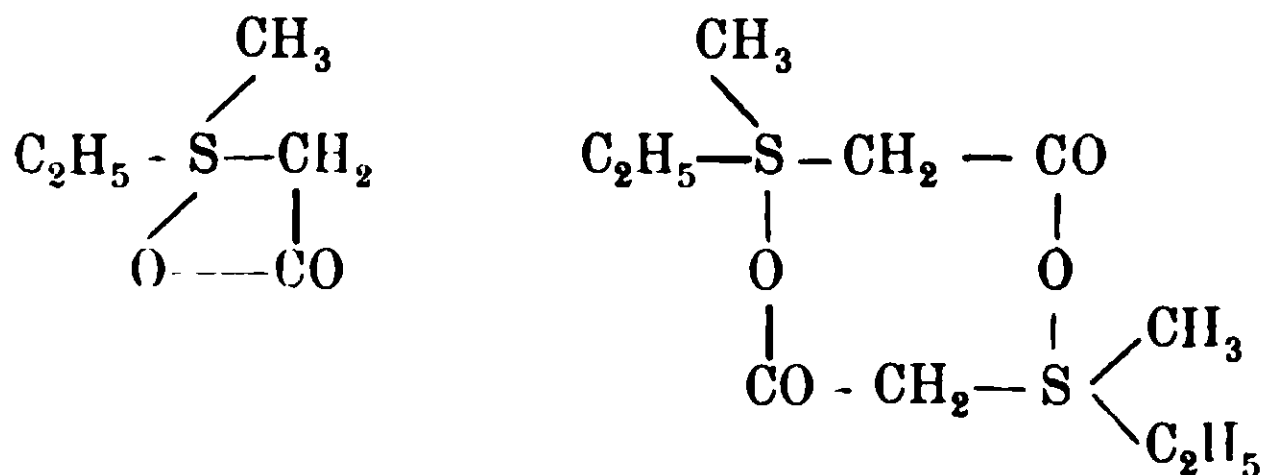
Da gr. 0,3126 di sostanza ebbi gr. 0,5090 di CO_2 e gr. 0,1994 di H_2O.

Da gr. 0,2636 di sostanza ebbi gr. 0,4298 di CO_2 e gr. 0,1750 di H_2O.

Per 100 si ha :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_5H_{10}SO_2$
C =	44,40	44,46	44,77
H =	7,09	7,97	7,46

Ho determinato il peso molecolare per mezzo del metodo crioscopico allo scopo di vedere quale delle due formole che Crum Brown e Letts proposero per questo tipo di anidridi fosse la vera. Se cioè la semplice o la doppia :

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ \quad / \\ C_2H_5 - S - CH_2 \\ \quad / \qquad | \\ O \text{---} CO \end{array} \qquad \begin{array}{l} \quad CH_3 \\ \qquad \backslash \\ C_2H_5 - S - CH_2 - CO \\ \qquad | \qquad\qquad | \\ \qquad O \qquad\qquad O \\ \qquad | \qquad\qquad | \quad / CH_3 \\ \qquad CO - CH_2 - S \\ \qquad\qquad\qquad\qquad \backslash C_2H_5 \end{array}$$

Usai l'acqua come solvente ed ebbi :

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. per $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \;\; / O \diagdown \\ \quad\; S \\ C_2H_5 \diagup \;\; CH_2\, CO \end{array}$
2,314	0,31	0,134	17,9
1,189	0,18	0,151	20,2
0,826	0,13	0,157	21

Calcolando invece come se l'anidride per azione dell'acqua solvente si fosse trasformata in idrato, si ottengono dei numeri quasi identici come si poteva prevedere [1] :

concentrazione	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per $\begin{array}{l} CH_3 \diagdown \;\; OH \\ \quad\; S \\ C_2H_5 \diagup \;\; CH_2COOH \end{array}$
2,633	0,117	17,78
1,350	0,133	20,2
0,938	0,138	20,97

[1] R. Nasini, Gazzetta chimica, **XX**, pag. 293, Anno 1890.

Dai risultati sopra esposti sembrerebbe che la formola fosse semplice, però potrebbe anche darsi che l'anidride doppia si fosse scissa per assorbimento di acqua in due molecole d'idrato. Una determinazione fatta con una soluzione acetica esclude questo dubbio:

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. per $C_5H_{10}SO_2$
1,793	0,50	0,279	37,38

Ho tentato di confermare anche col metodo di Beckmann, fondando sull'innalzamento del punto d'ebullizione delle soluzioni, risultati crioscopici. Le soluzioni vennero fatte nell'alcool assoluto.

Ecco i risultati che ottenni:

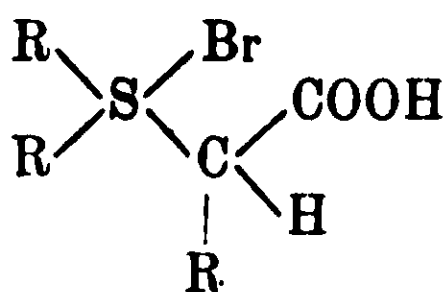
concentrazione	innalz. term.	coeff. d'innalz.	innalz. mol. per $C_5H_{10}SO_2$
2,058	0,12	0,058	7,77
4,29	0,26	0,0606	8,12

Quantunque tra l'innalzamento molecolare trovato e quello calcolato (11,5) esista qualche differenza, pure io credo che questi risultati appoggino la formola semplice, sopratutto se si tien calcolo della probabile parziale dissociazione della sostanza anche per opera del calore.

La presenza di un atomo o gruppo a funzione elettronegativa, (residui acidi, ossidrile, alogeni), unito direttamente all'atomo di solfo nelle tetine e nelle solfine sembra condizione indispensabile alla tetravalenza dello solfo. Difatti fino ad ora non si è riusciti ad ottenere corpi dove le quattro valenze dello solfo fossero legate a quattro residui elettropositivi, idrogeno o residui alchilici. Io ho pensato di vedere se anche il carbossile delle tetine avesse un identico ufficio. Se cioè l'allontanarsi maggiormente del carbossile dall'atomo di solfo indebolisse l'affinità del carbonio e l'edificio molecolare fosse incapace d'esistere.

Si presentava inoltre il caso di vedere se quando l'alogeno si trova in acidi a più di due atomi di carbonio e in posizione α si formassero dei corpi che per analogia io continuerò a chiamare

tetine. Ed in questo caso si avrebbe la possibilità di avere nella molecola un atomo di carbonio asimmetrico :

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > S < \begin{matrix} Br \\ C \end{matrix} \begin{matrix} COOH \\ H \end{matrix} \quad (C - R)$$

Per questo scopo feci reagire gli acidi α e β bromo propionici sul solfuro di metile.

Dimetil-α-propioniltetina.

Quantità equimolecolari di acido α-bromopropionico e di solfuro di metile vennero posti in un matraccio alla temperatura ordinaria e lasciati in riposo per due giorni. Da principio l'acido α-bromopropionico si scioglie nel solfuro di metile senza alcun indizio di reazione ; poi si intorbida e dopo due giorni si vede deposta in fondo al recipiente una sostanza sciropposa , densa, incolora. Decantato il liquido sovrastante, dal quale si depone col riposo nuova sostanza, si aggiungo alla massa così formatasi dell'etere anidro. Dopo qualche giorno cristallizza; si lava con etere anidro, si comprime rapidamente tra carta; si scioglie nella minor quantità possibile d'alcool assoluto e freddo e si precipita con etere anidro.

Se i solventi sono anidri si vede in breve cristallizzare in tavole rettangolari con smussature parallele , e affatto diverse dai cristalli osservati per il bromuro di metiletiltetina. Le osservazioni al microscopio vennero fatte sotto l'etere anidro per la grandissima deliquescenza della sostanza.

Fonde scomponendosi a 84-85^0 come quello di metiletiltetina.

All'analisi ebbi da

I. gr. 0,6117 di sostanza gr. 0,3883 di bromuro d'argento.

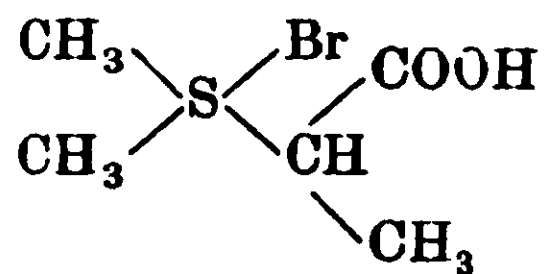
II. gr. 0,4294 di sostanza gr. 0,4309 di CO_2 e gr. 0,2010 di H_2O.

III. gr. 0,3764 di sostanza gr. 0,3862 di CO_2 e gr. 0,1856 di H_2O.

Per 100 dunque :

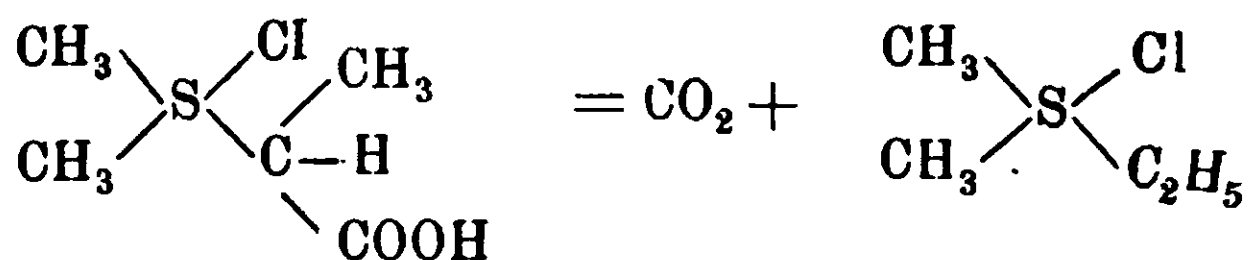
	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_5H_{11}SO_2Br$
Br=	37,18	—	—	37,20
C =	—	27,34	27,93	27,90
H =	—	5,20	5,47	5,11

Questa sostanza è dunque il bromuro della dimetil-α-propioniltetina isomero a quello di etilmetiltetina precedentemente descritto. La sua formola sarebbe :

```
CH3\   /Br  /COOH
    >S<    /
CH3/   \CH
          \
           CH3
```

Anche questo bromuro trovasi dissociato in soluzione e si comporta in modo perfettamente analogo all'altro, come lo dimostrano gli abbassamenti molecolari di alcune soluzioni acquose delle quali determinai il punto di congelazione :

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec.
0,796	0,18	0,226	48,5
0,936	0,22	0,235	50,5
1,661	0,37	0,228	47,94
2,660	0,56	0,210	45,15

Questa tetina al pari dell'altra dà un cloroplatinato ben definito. Lo si ottiene nel solito modo trasformando il bromuro in cloruro per mezzo del cloruro d' argento , indi precipitandolo con cloruro di platino dalla sua soluzione alcoolica eterea. In questa precipitazione è bene procedere frazionatamente, perchè, come vedremo, in seguito al riscaldamento del cloruro , durante la sua preparazione dal bromuro, e durante l' evaporazione dell' acqua solvente, avviene una parziale trasformazione della dimetil-α-propioniltetina in dimetiletilsolfina secondo l'equazione :

```
CH3\   /Cl  /CH3                 CH3\   /Cl
    >S<    /        = CO2 +          >S<
CH3/   \C—H                      CH3/   \C2H5
          \
           COOH
```

La separazione del cloroplatinato di solfina oltre che per precipitazione frazionata, si fa bene anche dalla soluzione acquosa; dalla quale il primo a deporsi è il cloroplatinato di solfina , mentre il cloroplatinato della tetina è solubilissimo nell' acqua e per otte-

nerlo ben cristallizzato è più conveniente usare l'acqua alcoolica come solvente. Separati così i due cloroplatinati, all' analisi la porzione meno solubile diede :

Da gr. 0,2545 di cloroplatinato gr. 0,0842 di platino.

Per 100 :

	trovato	calcolato per $((CH_3)_2C_2H_5SCl)_2PtCl_4$
Pt =	33,08	32,93

Talvolta assieme alla dimetiletilsolfina si forma della trimetilsolfina e all'analisi si hanno numeri intermedi. Contemporaneamente si osservano le forme cubi ottaedri caratteristiche del cloroplatinato di trimetilsolfina :

Gr. 0,3471 di sostanza dettero gr. 0,1174 del platino.

Cioè per 100 :

	trovato	calcolato per $((CH_3)_2SC_2H_5Cl))_2PtCl_4$	per $((CH_3)_3SCl)_2PtCl_4$
Pt =	33,82	32,93	34,58

La parte meno solubile, che è il vero cloroplatinato di dimetil-α-propioniltetina, cristallizza difficilmente. Rammollisce già sotto i 70° e fonde a 105-106°; carattere notevole che lo distingue dal suo isomero. Contiene due molecole d'acqua di cristallizzazione che non perde che difficilmente restando a lungo nel vuoto sull' acido solforico.

La sostanza semplicemente seccata all'aria, all'analisi diede :

I. da gr. 0,3141 di cloroplatinato gr. 0,0854 di platino.
II. „ 0,3208 „ gr. 0,0872 „
III. „ 0,4584 „ gr. 0,1251 „
IV. „ 0,3221 „ gr. 0,0877 „

E cioè per 100 :

trovato				calcolato per
I.	II.	III.	IV.	$(C_5H_{11}SO_2Cl)_2PtCl_4 . 2H_2O$
27,18	27,21	27,28	27,22	27,20

La sostanza seccata nel vuoto sull'acido solforico diede :

I. da 0,3152 di sostanza gr. 0,0896 di platino.
II. da gr. 0,6713 di sostanza gr. 0,2042 di H_2O e gr. 0,4430 di CO_2.

Per cento si ha :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_5H_{11}SO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt=	28,42	—	28,65
C =	—	17,99	17,72
H =	—	3,37	3,24

Questo composto come il precedente fu studiato dal sig. Edoardo Billows sotto la direzione del Prof. Panebianco : ecco quanto mi comunicò :

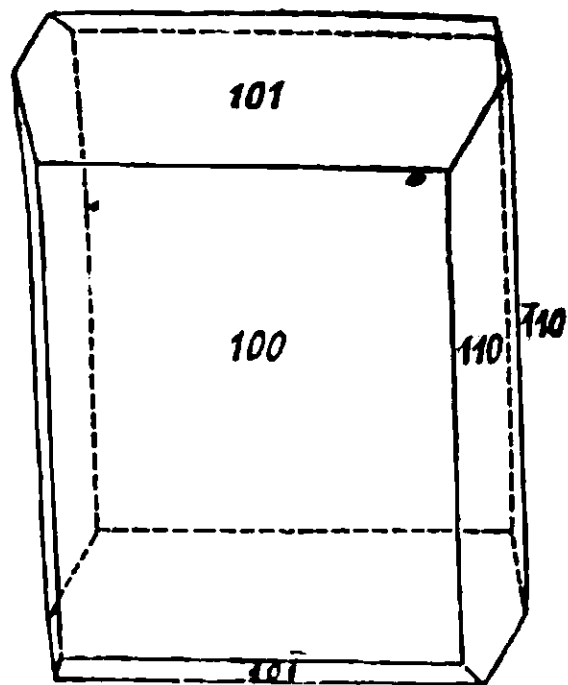
« Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 2,318 : 1 : 3,051 \; ; \; \beta = 83^0,23'$$

« Forme osservate : (100) , (101) , ($\bar{1}$01) , (110).

« Combinazioni : (100)(101)(110) ; (100)(101)($\bar{1}$01)(110).

angoli	misurati
100 : 101	34°,42'
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$01	39 ,31
100 : 110	66,28 1/2

« I cristallini della grandezza media di 3 a 4 mm., di un colore rosso aranciato-scuro sono per la maggior parte aggruppati insieme, e quindi si presentano incompletamente terminati a faccie non piane e poco splendenti; ad eccezione di uno o due campioni piccolissimi e di forma tabulare secondo la 100.

« Sui pinacaoidi (100) e (101) vi è estinzione parallela a [010], e sulla *faccia 110* l'estinzione forma un angolo *considerevole* con [001].

« Sulla 100 si vede un'apice d'iperbole con distinta dispersione inclinata ».

Ripetei sopra il bromuro di dimetil-α-propioniltetina il trattamento con ossido d' argento umido , come avevo già fatto per il

bromuro di dimetiletiltetina. Anche quì dovetti usare le stesse precauzioni descritte, ed ottenni gli stessi risultati, cioè quelli di avere non l'idrato, ma l'anidride. È questa una sostanza bianca, neutra al tornasole, deliquescentissima. L'analisi presenta le stesse difficoltà accennate per l'anidride della metiletiltetina.

Eccone i risultati:

Gr. 0,3543 di sostanza diedero gr. 0,5670 di CO_2 e gr. 0,2348 di H_2O.

Gr. 0,1543 di sostanza diedero gr. 0,2522 di CO_2 e gr. 0,1030 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato		calcolato per $C_5H_{10}SO_2$
	I.	II.	
C=	43,93	44,52	44,78
H=	7,64	7,40	7,46

Ho tentato anche per questo composto di vedere se col metodo crioscopico si potesse determinare il peso molecolare e avere così un po' più di luce su questi corpi. Usai l'acqua come solvente

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. per $C_5H_{10}SO_2$
0,930	0,14	0,150	20,1
1,337	0,20	0,149	19,9
1,880	0,28	0,149	19,9
2,614	0,39	0,149	19,9

1 risultati crioscopici conducono alla formola semplice $C_5H_{10}SO_2$ giacchè quest'anidride si comporta come quella della metiletiltetina: ho perciò creduto inutile di lare altre determinazioni sul suo peso molecolare.

È anche interessante osservare come qui non si abbia dissociazione, mentre nel bromuro la dissociazione era così forte da avvicinarsi al triplo dell'abbassamento molecolare normale. Indizio che molto probabilmente esso trovavasi dissociato in H, Br e idrato di tetina.

Dimetil-β-propioniltetina.

Ho fatto reagire l'acido β-bromopropionico sul solfuro di metile.

La reazione in questo caso non avviene subito nè spontaneamente; ma ha bisogno di essere stimolata ponendo a ricadere per un giorno il miscuglio di pesi molecolari eguali di acido bromopropionico e solfuro di metile. Dopo il raffreddamento si osserva la formazione di una massa cristallina. Si decanta in alcool e si precipita con etere, allora si ha il bromuro di dimetil-β-propioniltetina in bellissimi aghetti bianchi, che ingialliscono rapidamente alla luce e all'aria. È molto meno doliquescente dei due bromuri precedentemente descritti; molto meno solubile anche nell'alcool dal quale si può avere cristallizzato per raffreddamento di una sua soluzione calda; mentre gli altri bromuri non davano affatto sostanza cristallizzata anche da soluzioni dense, e quasi sciroppose. Fonde scomponendosi a 115°.

Ecco i risultati dell'analisi:

I. gr. 0,2176 di sostanza diedero gr. 0,1866 di bromuro d'argento.

II. gr. 0,3570 di sostanza diedero gr. 0,3627 di CO_2 e gr. 0,1[illegible]94 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato		calcolato per $C_5H_{11}SO_2Br$
	I.	II.	
Br=	37,49	—	37,20
C =	—	27,70	27,90
H =	—	5,27	5,11

Anche da questo bromuro ottenni nello stesso modo, già per gli altri descritto, il cloroplatinato. Questo si ottiene più facilmente ben cristallizzato di quello di dimetil-α-propioniltetina; è in aghetti, non contiene acqua di cristallizzazione, e fonde 184°.

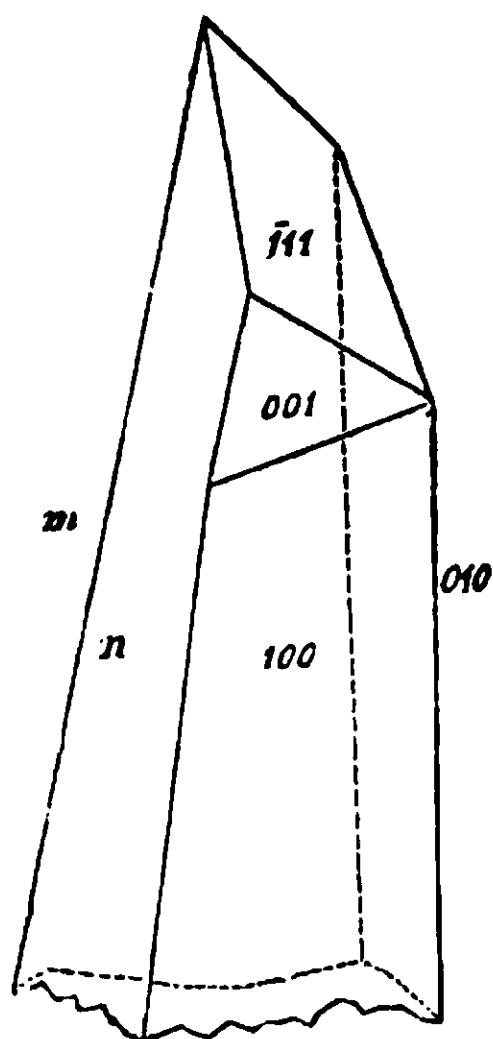
Ecco le analisi:

Gr. 0,2070 di cloroplatinato diedero gr. 0,0600 di platino.

Gr. 0,6221 di cloroplatinato diedero gr. 0,4030 di CO_2 e gr. 0,1820 di H_2O.

Per 100 si ha:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_5H_{11}SO_2Cl)_2PtCl_4$
Pt=	28,98	—	28,65
C =	—	17,68	17,72
H =	—	3,25	3,24

Anche per questo cloroplatinato il signor Billows sotto la direzione del Prof. Panebianco eseguì le misure cristallografiche che quì riporto :

" Sistema cristallino : triclino.

$$a : b : c = 1,087 : 1 : 1,071$$

$$\alpha = 77^0,35'$$
$$\beta = 121^0,42'$$
$$\gamma = 101^0,31'$$

" Forme osservate :

$(100),(010),(001),(\bar{1}11)(\overline{30}\ 1\ 5),(\bar{3}\ \overline{50}\ 9)$

" Combinazioni :

$(100)(010)(001)(\bar{1}11)(\overline{30}\ 1\ 5)(\bar{3}\ \overline{50}\ 9)$

angoli	misurati	calcolati	d
100 : 010	78°,29′	*	
100 : 001	58 ,18	*	
001 : 010	102 ,25	*	
$\bar{1}$11 : 100	105 ,42	105°,11′	—31′
$\bar{1}$11 : 010	59 ,17	*	
$\bar{1}$11 : 001	73 ,47	*	
101 : m	103 ,30	102 ,56	+26
m : n	77 ,36	78 ,47 1/2	+1°,11 1/2
n : 100	98 ,33	98, 36	+3
m : $\bar{1}$11	69 ,01	68 ,50	—11
n : 001	69 ,07	69 ,38	+31
n : $\bar{1}$11	113 ,22	114 ,04	+42
m : 001	113 ,44	113 ,21	—23

$$m = \overline{30}\ 1\ 5 \quad ; \quad n = \bar{3}\ \overline{50}\ 9$$

" I cristalli rosso-arancio per lo più della lunghezza di 5 millimetri e dello spessore che varia da 1 a 2 m/m., sono a facce splendenti; le *m* ed *n* alquanto arrotondate.

" Sono geminati a penetrazione a croce; ma non fu possibile istituire misure attendibili sui geminati come anche per le facce *m* ed *n*. Diamo quindi l'effigie di una estremità di un tale geminato.

" L'estinzione osservata sopra alcune facce è inclinata agli spigoli che contornano dette facce.

Nell'istesso modo che pei precedenti casi trattai il bromuro di dimetil-β-propioniltetina con l' ossido d'argento umido. Ottenni in ultimo una massa oleosa densa di reazione neutra, che non mi riuscì di far cristallizzare perchè nel vuoto sull' acido solforico subisce una specie di resinificazione per la quale si sente un forte odore d'acido acetico, mentre la massa acquistò marcata reazione acida.

Se questa resinificazione sia sul tipo delle trasformazioni in solfina già osservato per il bromuro di dimetil-α-propioniltetina, o sia piuttosto una anidrificazione non saprei dire perchè in causa della sua piccola quantità non potei farne lo studio. Però è un fatto di una certa importanza il vedere che, almeno per l' idrato, questa tetina ha una stabilità minore delle altre. Ciò conferma quanto dissi in principio di questa Nota che nei composti dove lo solfo funziona da tetravalente la stabilità diminuisce con l' allungarsi delle catene laterali e questo è tanto più importante quì, dove la presenza del carbossile, gruppo elettro-negativo, dovrebbe invece contribuire a rafforzare l'edificio molecolare.

Padova. Istituto chimico dell'Università. Febbrajo 1893.

Delle relazioni tra il periodo di Lothar Meyer ed il periodo del Mendeleeff;

nota di UGO ALVISI.

Esaminando il sistema periodico degli elementi chimici si rilevano facilmente così nei grandi come nei piccoli periodi due funzioni di natura diversa: 1° Coll'aumentare della massa degli elementi aumenta il limite della loro forma di combinazione, e quindi, data

la differenza relativamente piccola che esiste tra il peso atomico di un elemento e quello del successivo, vanno diminuendo gli equivalenti (calcolati sempre in questo lavoro rispetto all'ossigeno), che gli elementi posseggono ne le forme limiti medesime. Rispetto a questa legge, ciascun grande periodo comportasi come risultante di due piccoli periodi, e il gruppo ottavo come un gruppo di passaggio. Per esempio :

1° *grande periodo.*

Elementi =	K	Ca	Se	Ti	V	Cr	Mn	= Fe	Co	Ni =
Forme limiti =	K^2O	CaO	Sc^2O^3	TiO^2	V^2O^5	CrO^3	Mn^2O^7	= —	—	— =
Equivalenti nelle forme limiti	78	40	29,3	24	20,4	17,3	15,7	= —	—	— =
=	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br			
=	Cu^2O	ZnO	Ga^2O^3	GeO^2	As^2O^5	SeO^3	Br^2O^7			
=	126	65	46,6	36	30	26,3	22,8			

[Noi considereremo sempre col Mendeleeff, il Rame e l'Oro come appartenenti al 1° gruppo, poichè l' esistenza delle forme CuX^2, (CuX^3), AuX^2, AuX^3, trova spiegazione nel fatto che questi elementi segnano il passaggio dall'ottavo gruppo al secondo].

L'aumento del limite delle forme di combinazione come funzione del peso atomico, e quindi, dopo il limite massimo, il ritorno delle forme in un senso perfettamente somigliante al primo (con l' intermezzo nei grandi periodi di un gruppo di passaggio) è un carattere fondamentale del periodo del Mendeleeff. 2° In ciascun periodo i pesi specifici dei corpi semplici aumentano sino ad un certo punto, poi tornano a diminuire. Rispetto a questa seconda legge ciascun grande periodo comportasi come un che di unico, come se fosse un piccolo periodo, e il massimo di densità cade in generale nel gruppo ottavo. Per esempio :

1° *grande periodo.*

Elementi =	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Pesi specifici de' corpi semplici corrisp.	0,87	1,6	(3,8)	(5,1)	5,5	6,5	7,5	7,8	8,6	8,7	8,8	7,1	5,96	5,47	5,7	4,8	3,1

Questa seconda funzione costituisce il periodo del Meyer.

Così il periodo del Meyer come quello del Mendeleeff hanno la

medesima estensione: all'infuori di questa relazione, ch'io sappia, tra i due periodi non è stata sino ad ora rilevata alcun'altra.

Io mi sono proposto appunto nelle mie ricerche:

1° Di osservare se in ciascuna delle due funzioni esistano delle regolarità analoghe.

2° Di porre in raffronto l'andamento di uno dei periodi con quello dell'altro.

E, sembrandomi di essere giunto a qualche conclusione interessante, ne riferisco nella presente Nota i risultati.

Anzi di entrare nel campo di queste ricerche debbo premettere:

1° Che dovendo studiare comparativamente il periodo del Meyer con quello del Mendeleeff, non potevo tener conto del gruppo VIII°, poichè, come già si è osservato, i grandi periodi del sistema del Mendeleeff comportansi come risultati di due piccoli periodi.

2° Che nei piccoli periodi ritrovandosi il massimo di densità non sul corpo semplice intermedio, ma sul terzo, cioè Boro ed Alluminio, e tale condizione rendendo dissimmetrico il periodo del Meyer, non mi era possibile, data la natura del calcolo quale più innanzi esporrò, applicarlo ai due piccoli periodi medesimi. Quindi in queste ricerche non si comprendono altro che i primi due grandi periodi; essendo i successivi incompleti.

3° I dati numerici, di cui ho fatto uso, sono tolti dalla tavola: *Periodicità degli elementi chimici* del Mendeleeff, pubblicata separatamente nel 1889 e riportata in tutte le nuove edizioni e traduzioni del suo trattato di chimica. Gli equivalenti furono calcolati da me e in questo lavoro non si tratta altro che degli equivalenti che gli elementi posseggono nelle forme limiti.

Nella presente tavola riporto precisamente i dati di cui ho fatto uso:

Elementi	Pesi atomici	Pesi specifici dei corpi semplici corrispondenti	Forme di combinazione limiti	Equivalenti in queste forme di combinazione
Potassio . .	39	0, 87	K^2O	78
Calcio . . .	40	1, 6	CaO	40
Scandio . .	44	(2, 5)	Sc^2O^3	29,33
Titanio. . .	48	(5, 1)	TiO^2	24
Vanadio . .	51	5, 5	V^2O^5	20,4
Cromo. . .	52	6, 5	CrO^3	17,33
Manganese .	55	7, 5	Mn^2O^7	15,7
Ferro . . .	56	7, 8	—	—
Cobalto. . .	58,5	8, 6	—	—
Nichelio . .	59	8, 7	—	—
Rame . . .	63	8, 8	Cu^2O	126
Zinco . . .	65	7, 1	ZnO	65
Gallio . . .	70	5, 96	Ga^2O^3	46,6
Germanio. .	72	5, 47	GeO^2	36
Arsenico . .	75	5, 7	As^2O^5	30
Selenio. . .	79	4, 8	SeO^3	26,33
Bromo . . .	80	3, 1	Br^2O^7	22,85
Rubinio . .	85	1, 5	Rb^2O	170
Stronzio . .	87	2, 5	SrO	87
Yttrio . . .	89	(3, 4)	Y^2O^3	59,33
Zirconio . .	90	4, 1	ZrO^2	45
Niobio . . .	94	7, 1	Nb^2O^5	37,6
Molibdeno. .	96	8, 6	MoO^3	32
(Ekamanganese)	(100)	(10)	(Em^2O^7)	(28,57)
Rutenio . .	103	12, 2	—	—
Rodio . . .	104	12, 1	—	—
Palladio . .	106	11, 4	—	—
Argento . .	108	10, 5	Ag^2O	216
Cadmio. . .	112	8, 6	CdO	112
Indio . . .	113	7, 4	In^2O^3	75,33
Stagno . . .	118	7, 2	SnO^2	50,9
Antimonio. .	120	6, 7	Sb^2O^5	48
Tellurio . .	125	6, 4	TeO^3	41,6
Jodio . . .	127	4, 9	I^2O^7	36,28

La forma del periodo del Meyer risponde ad una condizione di simmetria; è quindi naturale lo studiare i rapporti tra le proprietà degli elementi simmetricamente equidistanti dall'elemento mediano. Dovendo tutto riferire a piccoli periodi, gli elementi mediani sono sempre quelli del gruppo quarto.

Incominciamo ad esaminare in questo senso l' andamento dei pesi specifici :

1° *grande periodo.*

$$\frac{\text{Peso specifico del Manganese}}{\text{〃 〃 〃 Potassio}} = 8{,}62; \quad \frac{\text{P. sp. del Cromo}}{\text{〃 〃 〃 Calcio}} = 4{,}06;$$

$$\frac{\text{P. sp. del Vanadio}}{\text{〃 〃 dello Scandio}} = 2{,}2; \quad \frac{\text{P. sp. del Rame}}{\text{〃 〃 〃 Bromo}} = 2{,}83;$$

$$\frac{\text{P. sp. dello Zinco}}{\text{〃 〃 del Selenio}} = 1{,}47; \quad \frac{\text{P. sp del Gallio}}{\text{〃 〃 dell'Arsenico}} = 1{,}04.$$

Ora se nell' istessa maniera studiamo i rapporti tra i pesi atomici degli elementi , non ci si presenta nessuna somiglianza con l'andamento sopra rilevato.

Infatti :

$$\frac{\text{Peso atomico del Mn}}{\text{〃 〃 〃 K}} = 1{,}41; \quad \frac{\text{P. at. del Cr}}{\text{〃 〃 〃 Ca}} = 1{,}30; \quad \frac{\text{P. at. del V}}{\text{〃 〃 〃 Sc}} = 1{,}16;$$

$$\frac{\text{Peso atomico del Br}}{\text{〃 〃 〃 Cu}} = 1{,}26; \quad \frac{\text{P. at. del Se}}{\text{〃 〃 〃 Zn}} = 1{,}21; \quad \frac{\text{P. at. dell'As}}{\text{〃 〃 del Ga}} = 1{,}07;$$

ciò che è naturale, se si riflette alle differenze relativamente piccole che esistono tra i pesi atomici degli elementi in serie crescente.

Ma si ha un risultato ben diverso se, invece di prendere in esame i rapporti tra i pesi atomici, prendiamo i rapporti tra gli equivalenti degli elementi nelle forme limiti di combinazione.

Così :

$$\frac{\text{Equivalente del K}}{\text{〃 〃 Mn}} = 4{,}96; \quad \frac{\text{Eq. del Ca}}{\text{〃 〃 Cr}} = 2{,}31; \quad \frac{\text{Eq. dello Sc}}{\text{〃 del V}} = 1{,}43;$$

$$\frac{\text{Equivalente del Cu}}{\text{〃 〃 Br}} = 5{,}52; \quad \frac{\text{Eq. dello Zn}}{\text{〃 〃 Se}} = 2{,}47; \quad \frac{\text{Eq. del Ga}}{\text{〃 〃 As}} = 1{,}55.$$

Possiamo facilmente da questi risultati rilevare , come questi

rapporti procedano nell' istesso senso secondo il quale procedono quelli già trovati tra i pesi specifici. Anzi tra questi rapporti e quelli esiste proporzionalità.

Infatti :

$$\frac{8,62}{4,06} = 2,12; \quad \frac{4,06}{2,2} = 1,84; \qquad \frac{2,83}{1,47} = 1,92; \quad \frac{1,47}{1,04} = 1,41;$$

$$\frac{4,96}{2,31} = 2,14; \quad \frac{2,31}{1,43} = 1,61; \qquad \frac{5,52}{2,47} = 2,23; \quad \frac{2,47}{1,55} = 1,59;$$

Differenze 0,02 — 0,23 || 0,31 — 0,18

Queste regolarità si ripetono nel 2° grande periodo.

Infatti :

$$\frac{\text{Peso specifico dell'(Ekamanganese)}}{\text{„ „ del Rubidio}} = 6,66; \quad \frac{\text{P. sp. del Molibdeno}}{\text{„ „ dello Stronzio}} = 3,4;$$

$$\frac{\text{P. sp. del Niobio}}{\text{„ „ „ Yttrio}} = 2,08; \quad \frac{\text{P. sp. dell' Argento}}{\text{„ „ „ Jodio}} = 2,15;$$

$$\frac{\text{P. sp. del Cadmio}}{\text{„ „ „ Tellurio}} = 1,34; \quad \frac{\text{P. sp. dell'Indio}}{\text{„ „ „ Antimonio}} = 1,10;$$

$$\frac{\text{Equivalente del Rb}}{\text{„ „ (Em)}} = 5,06; \quad \frac{\text{Eq. dello Sr}}{\text{„ del Mo}} = 2,71; \quad \frac{\text{Eq. dell'Y}}{\text{„ del Nb}} = 1,57;$$

$$\frac{\text{Eq. dell'Ag}}{\text{„ „ J}} = 5,95; \quad \frac{\text{Eq. del Cd}}{\text{„ „ Te}} = 2,99; \quad \frac{\text{Eq. dell'In}}{\text{„ „ Sb}} = 1,57.$$

Ora :

$$\frac{6,66}{3,4} = 1,92; \quad \frac{3,4}{2,08} = 1,63; \qquad \frac{2,15}{1,34} = 1,60; \quad \frac{1,34}{1,10} = 1,21;$$

$$\frac{5,95}{2,71} = 2,12; \quad \frac{2,71}{1,57} = 1,72; \qquad \frac{5,95}{2,69} = 2,21; \quad \frac{2,69}{1,57} = 1,71;$$

Differenze 0,20 — 0,09 || 0,61 — 0,50

Tra gli ultimi rapporti troviamo due scarti notevoli ; tuttavia non si può ritenere che l'andamento generale della regolarità venga profondamente perturbato, anche perchè non è detto che partendo da dati più sicuri questi ultimi rapporti non possano modificarsi. Per chi d' altra parte consideri quali e quante sieno le incertezze che si hanno sull' esattezza dei pesi specifici, e come sulla deter-

minazione di qualche peso atomico regnino dei dubbî, le differenze sovra notate non potranno rappresentare dei scarti tali da distruggere la relazione che appare così evidente.

E quì cadono in acconcio le considerazioni seguenti :

1° L'obbiezione mossa da Mendeleeff al Tchitchérine, che cioè non possa avere un valore assoluto una deduzione matematica fondata sui dati dei pesi specifici, essendo questi delle quantità troppo variabili e non sapendo noi con precisione a quale di queste riferirci, mentre, data la natura del sistema del Tchitchérine, ha un grande valore, non l' avrebbe in questo caso dove non si tratta altro che d'un andamento generale e proporzionale che hanno due diverse proprietà della materia : densità ed equivalente chimico.

2° Le variazioni ne' pesi specifici de' corpi possono essere determinate da due condizioni di natura diversa :

a) O si tratta semplicemente di un vario stato d'aggregazione, quindi da una condizione puramente fisica : p. es., i diversi pesi specifici che hanno i metalli, secondo che sono stati deposti per elettrolisi, o sono stati fusi, o laminati ecc., e in tal caso in generale un valore medio è molto attendibile e specialmente la determinazione del peso specifico della sostanza fusa. Così è chiaro che tra una sostanza amorfa e la medesima allo stato cristallino, cioè quando è perfettamente definita, il peso specifico della seconda ha maggior grado di esattezza. I dati della tavola del Mendeleeff rispondono bene a questo condizioni, ed è infatti adottando le densità de' corpi allo stato cristallino che si trovano meglio osservate le regolarità. Così per es., per l'Arsenico e per l'Antimonio, se invece di prendere in esame, come si è fatto, il peso specifico de' metalli allo stato cristallino (P. sp. dell'Arsenico crist. =5,72; P. sp. dell' Antimonio crist. = 6,7) si fosse scelto quello de' metalli allo stato amorfo (P. sp. dell' Arsenico amorfo = 4,71; dell' Antimonio amorfo = 5,65-5,90), avremmo riscontrato maggiori scarti alla regolarità stabilita. In quanto alla temperatura, se si tratta di sostanze solide, essa non induce in generale tali differenze da disturbare l'andamento su riferito, tanto più che le determinazioni riportate sono state per lo più eseguite entro limiti di temperatura vicini.

b) Le difficoltà parrebbero maggiori quando lo stesso elemento può presentarsi sotto forma di due o più corpi diversi o per semplice polimorfia o differenti anche chimicamente (allotropia).

Nel 1° caso le differenze non sono in generale così forti da perturbare la legge (per. es. Solfo rombico = p. sp. 2,05 ; Solfo monoclino = p. sp. 1,98); nel 2° caso le differenze possono essere anche rilevanti. Per es. :

Peso specifico del Diamante = 3,5
„ „ della Grafite = 2,25

Ma quì non si può più parlare solamente di un differente stato fisico; si tratta di sostanze chimicamente diverse, ed è chiaro come basti che il peso specifico di un solo di questi corpi semplici corrisponda alla leggo.

Ora si può esprimere in un modo molto semplice quanto si è innanzi rilevato, cioè :

I rapporti tra i pesi specifici de' corpi semplici simmetrici ne' grandi periodi procedono con un andamento proporzionale (inversamente nella prima parte del periodo, e direttamente nella seconda) a quello con cui procedono i rapporti tra gli equivalenti nelle formo limiti degli elementi corrispondenti.

Ne' due sistemi :

1° *grande periodo.*

Equivalenti :

=78 - 40 - 29,3 - 24 - 20,4 - 17,3 - 15,7 — 126 - 65 - 46,6 - 36 - 30 - 26,33 - 22,85 (A)

Pesi specifici :

=0,87 - 1,6 - (2,5) - (5,1) - 5,5 - 6,5 - 7,5 — 8,8 - 7,1 - 5,96 - 5,47 - 5,7 - 4,8 - 3,1 (B)

2° *grande periodo.*

Equivalenti :

=170 - 87 - 59,33 - 45 - 37,6 - 32 - (28,57)—216 - 112 - 75,33 - 50,9 - 48 - 41,6 - 36,28 (A')

Pesi specifici :

=1,5 - 2,5 - (3,4) - 4,1 - 7,1 - 8,6 - (10) —10,5 - 8,6 - 7,4 - 7,2 - 6,7 - 6,4 - 4,9 (B')

pur esistendo la regolarità sovradescritta, la funzione A non è parallela alla B, nè l'A′ alla B′, perchè lo differenze tra gli equi-

valenti nelle forme limiti e i pesi specifici de' corpi semplici corrispondenti non sono uguali tra loro nè nel 1°, nè nel 2° grande periodo.

Fig. 1ª

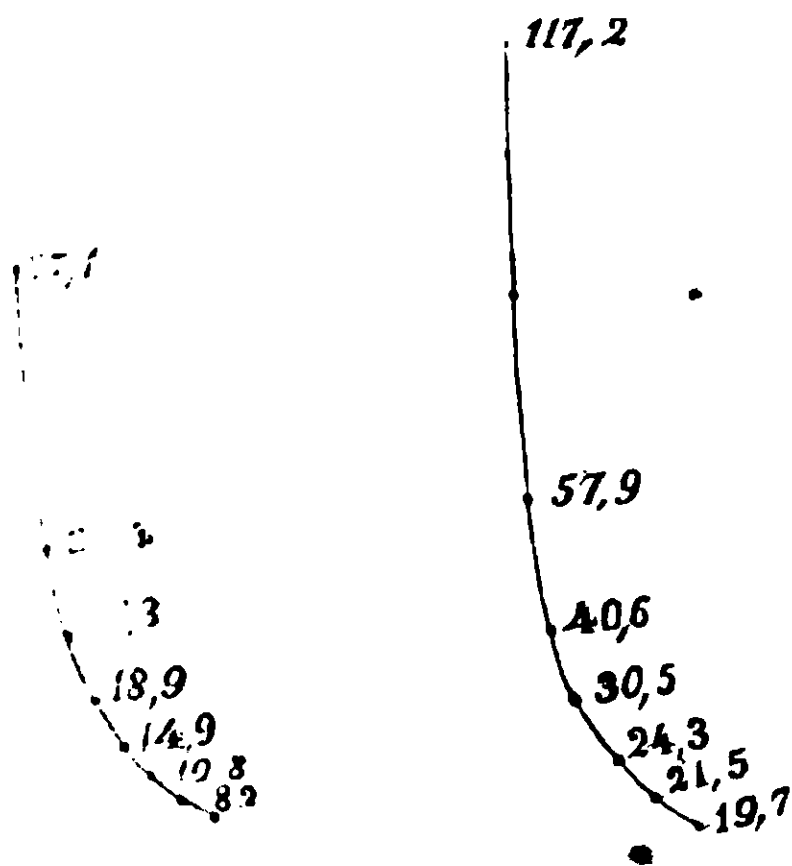
Ora, se in un sistema di coordinate riportiamo sull'asse delle ascisse le differenze tra gli equivalenti e i pesi specifici de' corpi semplici corrispondenti e sull'asse delle ordinate la serie naturale de' numeri, otteniamo per es. per il primo grande periodo due curve di questa specie (fig. 1ª). Curve della stessa forma otteniamo anche per il secondo grande periodo. Cioè, come era da prevedersi, data la piccolezza relativa delle cifre rappresentanti i pesi specifici in confronto a quelle rappresentanti gli equivalenti nella seconda parte de' grandi periodi e nella prima parte la diminuzione delle differenze dovuta al diminuire degli equivalenti concomitante col crescere de' pesi specifici, le curve son tali da rassomigliare a quelle ottenute riportando sulle ascisse semplicemente gli equivalenti delle forme limiti.

Così, se invece di riportare sulle asse delle ascisse le differenze tra gli equivalenti e i pesi specifici, ci riportiamo le differenze tra i pesi atomici degli elementi e i pesi specifici de' corpi semplici corrispondenti, otteniamo un sistema di spezzate somigliante a quello che si ottiene portando sull'asse delle ascisse semplicemente i pesi atomici. La figura 2ª rappresenta appunto l'andamento dei pesi atomici nel 2° piccolo periodo. Sistemi somiglianti a questo si ottengono anche per gli altri periodi. Tale forma fa escludere subito l'idea di qualsiasi progressione aritmetica tra i pesi atomici degli elementi e ci conduce al concetto di un sistema di onde, concetto che nel senso fisico va perfettamente d'accordo con quello della periodicità. Mi sono fermato su questo punto, perchè esso formerà l'oggetto di ulteriori mie ricerche.

Fig. 2ª

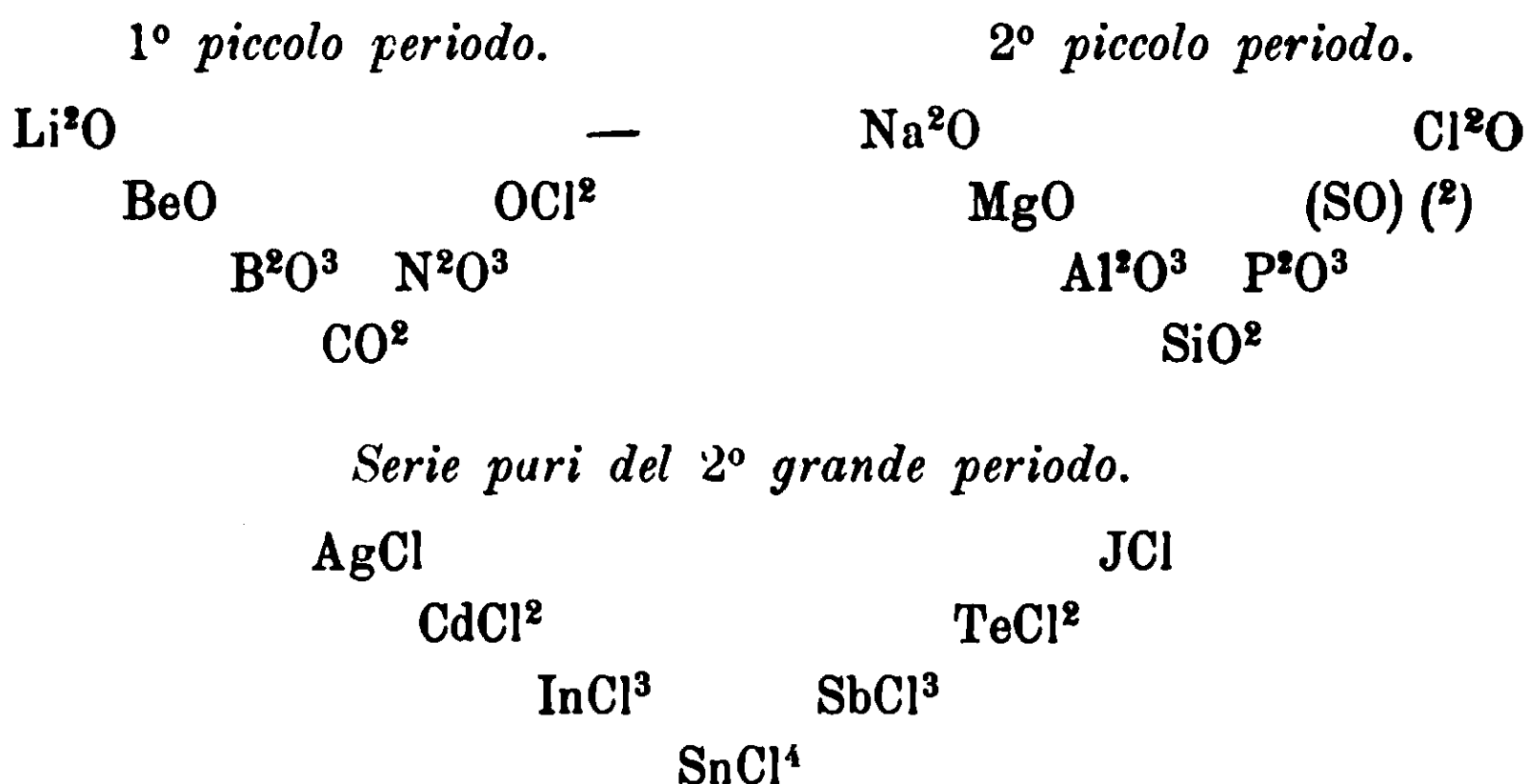
Della disposizione de' pesi specifici de' corpi semplici nel sistema periodico degli elementi chimici;

nota di UGO ALVISI.

In altra Nota [1], io riferiva i risultati cui era giunto comparando il periodo del Mendeleeff con quello di L, Meyer. Ora mi sono proposto di esaminare più specialmente quest'ultimo periodo, il quale, non avendo avuta storicamente alcuna importanza, poichè al Meyer mancò il concetto di periodicità che condusse il Mendeleeff a stabilire un vero sistema naturale, è stato sino ad ora poco studiato. D' altra parte sembrami che esso presenti in grande interesse perchè ne seguono l'andamento :

1° Alcuno proprietà fisiche de' corpi semplici, quali il peso specifico ed il volume atomico;

2° Le combinazioni degli elementi con l'idrogeno o con i residui alchilici;

3° Alcune combinazioni degli elementi con l' ossigeno o con il cloro ecc., ne' piccoli periodi e nelle serie pari de' grandi periodi. Per esempio :

(1) Vedi pag. 509.

(2) (SO) nell'acido idrosolforoso, come CO nel formico, qualora per l'acido idrosolforoso si ritenga l' antica formola H_2SO_2 e non la nuova di Bernthsen $H_2S_2O_4$, la quale del resto, come osserva il prof. Piccini (Trad. del Lehrbuch der An. Chem. di V. Richter), ha poca probabilità, poichè farebbe derivare l'acido idrosolforoso dall'anidride S_2O_3, mentre nei prodotti di decomposizione di questa anidride con l'acqua non si rinviene mai acido idrosolforoso.

4° I pesi specifici degli ossidi degli elementi nelle forme limiti nel secondo piccolo periodo e nelle serie impari de' grandi periodi. Per esempio :

2° piccolo periodo		*Serie impari del 1° grande periodo.*	
2	1,96=SO^3	K^2O=2,7	—
Na^2O=2,6	2,39=P^2O^5	CaO=3,15	2,74=CrO^3
MgO=3,6	2,65=SiO^2	Sc^2O^3=3,86	3,49=V^2O^5
Al^2O^3=4,0		TiO^2=4,2	

I dati numerici de' pesi specifici, di cui ho fatto uso in questo lavoro, sono gli stessi che riportai nella Nota precedente. Non solo, ma anche in questo caso valgono le considerazioni allora fatte sul valore delle cifre esprimenti i pesi specifici de' corpi semplici. Debbo solo aggiungere i pesi specifici seguenti dei corpi semplici del 2° piccolo periodo :

Peso	specifico	del	Sodio	=0,98
„	„	„	Magnesio	=1,74
„	„	„	Alluminio	=2,6
„	„	„	Silicio	=2,3
„	„	„	Fosforo	=2,2
„	„	„	Solfo	=2,07
„	„	„	Cloro	=1,3

Non si è potuto prendere in considerazione il 1° piccolo periodo, perchè ci sono ignoti i pesi specifici dell'azoto, dell'ossigeno e del fiuore.

Poichè il periodo del Meyer, come dicevo altrove, risponde ad una condizione di simmetria, io ho voluto ricercare quali relazioni esistano tra la densità de' corpi semplici simmetricamente disposti intorno al corpo o al gruppo mediano così ne' piccoli come nei grandi periodi.

Incominciamo dall'esaminare il 2° piccolo periodo :

Il corpo mediano è il Silicio; ora se compariamo le somme dei

pesi specifici da un lato del sodio, magnesio, alluminio, dall'altro del fosforo, zolfo, cloro, troviamo i seguenti risultati :

Peso specifico del Sodio =0,98	Peso specifico del Fosforo=2,2
„ „ „ Magnesio =1,74	„ „ „ Solfo =2,07
„ „ „ Alluminio=2,6	„ „ „ Cloro =1,3
5,32	5,57

Se invece di prendere per il fosforo il valore 2,2 quale è riportato nella tavola del Mendeleeff, prendiamo il peso specifico del fosforo cristallino = 1,83, invece della cifra 5,57 otteniamo 5,20, valore più probabile, in quanto che il peso specifico del cloro allo stato solido sarà un poco maggiore di 1,3. In ogni modo è notevole che le somme de' pesi specifici sopra riportate abbiano tra loro tale vicinanza, nè parrà, data la natura delle misure che abbiamo innanzi, azzardoso l'asserire che si possano ritenere uguali.

Se ora eseguiamo lo stesso calcolo sul primo piccolo periodo del primo grande periodo troviamo risultati molto differenti.

Infatti :

Peso specifico del Potassio= 0,87	Peso specifico del Vanadio =5,5
„ „ „ Calcio = 1,6	„ „ „ Cromo =6,5
„ „ „ Scandio =(2,5)	„ „ „ Manganese=7,5
4,97	19,5

E pel secondo periodo del primo grande periodo:

Peso specifico del Rame =8,8	Peso specifico dell'Arsenico=5,7
„ „ „ Zinco =7,1	„ „ del Selenio =4,8
„ „ „ Gallio =5,96	„ „ „ Bromo =3,1
21,86	13,6

Quindi, mentre si riscontra una grande vicinanza tra i sistemi vanadio, cromo, manganese da un lato e rame, zinco, gallio dall'altro, si riscontra una grande differenza tra gli altri sistemi potassio, calcio, scandio da un lato e arsenico, selenio, bromo dal-

l' altro. Il gruppo ottavo serve ad equilibrare tale differenza con la disposizione :

Peso	specifico	del Potassio	=0,87	Peso	specifico	del Nichelio	=8,7
„	„	„ Calcio	=1,6	„	„	„ Arsenico	=5,7
„	„	„ Scandio	=(2,5)	„	„	„ Selenio	=4,8
„	„	„ Ferro	=7,8	„	„	„ Bromo	=3,1
„	„	„ Cobalto	=8,6				
			21,37				22,3

Se per lo scandio invece di prendere il peso specifico 2,5 prendiamo 3,8 come risulta dalle prime determinazioni eseguite su questo corpo, invece del numero 21,37 otteniamo 22,67.

Nel secondo grande periodo riscontriamo analoghe regolarità :

Peso	specifico	del Rubidio	=1,5	Peso	specifico	del Niobio	= 7,1
„	„	„ Stronzio	=2,5	„	„	„ Molibdeno	= 8,6
„	„	„ Yttrio	=3,4	„		„ (Ekamanganese)	=10,0
			7,4				25,7

Peso	specifico	dell'Argento	=10,5	Peso	specifico	dell'Antimonio	=6,7
„	„	del Cadmio	= 8,6	„	„	del Tellurio	=6,4
„	„	dell'Indio	= 7,4	„	„	dell'Jodio	=4,9
			26,5				18,0

Ora :

Peso	specifico	del Rubidio	= 1,5	Peso	specifico	dell'Antimonio	= 6,7
„	„	„ Stronzio	= 2,5	„	„	del Tellurio	= 6,4
„	„	„ Yttrio	= 3,4	„	„	dell'Jodio	= 4,9
„	„	„ Rutenio	=12,2	„	„	del Palladio	=11,4
„	„	„ Rodio	=12,1				
			31,7				29,4

Se al numero 31,7 aggiungiamo il peso specifico del zirconio=4,1 e al numero 29,4 il peso specifico dello stagno 7,2 otteniamo i seguenti risultati molto vicini , cioè 35,8 e 36,6. Così dovrebbe probabilmente accadere pel 1° grande periodo, ma noi non abbiamo

nessuna sicurezza sul peso specifico del titanio e il valore riportato nella tavola del Mendeleeff è probabilmente troppo alto. Tuttavia, ritenendo per lo scandio il valore 3,8 e prendendo pel titanio pure la cifra (5,1) della tavola del Mendeleeff, si otterrebbero per il 1° grande periodo i risultati seguenti:

	22,67		22,3
Peso specifico del Titanio=	5,1	Peso specifico del Germanio=	5,47
	27,77		27,77

Se noi consideriamo le incertezze che regnano sui valori delle determinazioni de' pesi specifici, d'a tra parte l'indole di questa ricerca e il significato che hanno queste relazioni, non potremo non ritenere esatte queste interpretazioni.

Riassumendo:

1° Nel secondo piccolo periodo la densità complessiva dei corpi semplici che sono da un lato del corpo intermedio equilibra la densità complessiva de' corpi semplici che sono dall'altro lato, cioè intorno al corpo semplico intermedio la materia si dispone con una densità complessiva eguale.

2° Nei grandi periodi intorno al gruppo ottavo si dispongono a destra ed a sinistra tre corpi semplici la cui densità complessiva si controbilancia. De' tre corpi formanti il gruppo ottavo, due insieme ai quattro primi del grande periodo hanno una densità complessiva che controbilancia quella del terzo insieme con i quattro ultimi.

Cioè rispetto alla densità si ha la disposizione seguente:

Potassio-Calcio-Scandio—Titanio—Vanadio-Cromo-Manganese-Ferro-Cobalto]

[Nichelio-Rame-Zinco-Gallio —Germanio — Arsenico-Selenio-Bromo.

e

Rubidio-Stronzio-Yttrio—Zirconio — Niobio-Molibdeno-(Ekamanganese)-Rutenio-Rodio]

[Palladio-Argento-Cadmio-Indio—Stagno—Antimonio-Tellurio Jodio.

Infatti il cobalto rassomiglia e si avvicina per le sue proprietà

più al ferro che non al nichelio e questo più al rame che non al cobalto :

1° I composti ammoniacali per i quali il cobalto ha grandi analogie col cromo, e che non hanno nessuna relazione con quelli del nichelio, i quali viceversa rassomigliano a quelli del rame.

2° La proprietà che hanno così il ferro come il cobalto di dare composti complessi col cianogeno a differenza del nichelio.

3° Il colore de' sali del nichelio rassomigliante a quello dei sali di rame.

4° Il ferro e il cobalto sono metalli grigi, mentre il nichelio è bianco d'argento.

5° La stabilità maggiore della forma di combinazione CoX^3 di fronte alla forma NiX^3; si è ottenuto l'allume di cobalto. Invece la forma NiX^3 si ottiene con minor facilità e non dà derivati. Così la forma CuX^3 è instabilissima e sembra già avere funzione acida.

Così il palladio rassomiglia più all'argento di quello che non rassomiglia al rodio e al rutenio.

1° Mentre il Rh ed il Ru dànno facilmente la forma RX^3, della PdX^3 non si conosce altro che un sesquicloruro ammoniacale (Compt. Rend. vol. 86, p. 926, 1878).

2° Il palladio è l'unico metallo di quelli del gruppo ottavo che dia le forme di combinazione PdX e Pd^2X, come l'argento è l'unico metallo della serie rame, argento, oro, che non dia forme superiori alla AgX.

Da quanto si è esposto risulta come la funzione del gruppo VIII sia quella di equilibrare la materia meno densa della 1ª parte dei grandi periodi con quella più densa della 2ª parte. Già il Tchitchérine in un pregevole lavoro : *Sistema degli elementi chimici*, pubblicato nel 1889 nel Giornale di Chimica-Fisica russo, era giunto dalle sue ricerche alla conclusione che la legge di formazione degli elementi intermedî [com'egli chiama gli elementi che s'intercalano tra il 1° periodo di condensazione (K-Ca-Sc-) e l'ultimo di rarefazione (As Se-Br)] consiste in una neutralizzazione di qualità opposte. Io ho comprovato che intorno al gruppo ottavo si dispongono in realtà due periodi di condensazione, ed ho rilevato una regolarità quantitativa che ci definisce per la prima volta la funzione del gruppo ottavo.

Sopra i composti platopirrazolici;

nota di L. BALBIANO.

Per completare lo studio della reazione che avviene quando si riscaldi moderatamente il cloroplatinato di una base pirrazolica, mi rimaneva da sperimentare sopra un pirrazolo che contenesse l' idrogeno imidico sostituito da un radicale alcoolico. Ho scelto come punto di partenza il 3-5-dimetilpirrazolo e mediante il suo composto argentico ho preparato l'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo, di cui ho studiato il comportamento del cloroplatinato sotto l' influenza di un moderato calore.

Cloroplatinato dell'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo

$$[C^3H(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^4$$

Ho riscaldato per 8 a 10 ore in tubo chiuso alla temperatura di 100⁰ il composto argentico del dimetilpirrazolo colla quantità corrispondente di joduro etilico sciolto nell'etere assoluto e perfettamente privo di alcole.

Se non si adopera etere anidro e puro la reazione non avviene. Il prodotto si filtrò dal joduro di argento che si lavò ripetutamente con etere, quindi tutto il liquido adoperato si riunì e si distillò lo sciogliente; rimase come residuo della distillazione a bagno maria il pirrazolo.

Il 1-etil-3-5-dimetilpirrazolo è un liquido colorato leggermente in giallo, di forte odore piridico, solubile nell'acqua e nell'alcool; idrogenato con sodio ed alcole non dà la reazione di Knorr.

Il cloroplatinato venne preparato trattando la soluzione della base nell'acido cloridrico fumante con un leggero eccesso di soluzione di cloruro platinico. Siccome il sale doppio è molto solubile, non si ottenne precipitato, perciò si evaporò il tutto a bagno maria ed il residuo secco si trattò con una miscela di un volume d'alcole assoluto e due volumi di etere anidro. Rimase indisciolto il cloroplatinato che venne analizzato col seguente risultato:

Gr. 0 1065 di sostanza disseccata sull'acido solforico, diminuirono appena di una traccia di peso per riscaldamento a 100⁰. Riscaldati in una stufa di V. Meyer a 150 170⁰ perdettero

gr. 0,0233 di acido cloridrico. Calcinato il residuo rimasero gr. 0,0316 di platino.

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)^2N^2C^2H^5HCl)^2PtCl^4—4HC$
HCl	21,87	22,21
Pt nel sale secco su H^2SO^3	29,66	29,56
		calcolato per $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^4$
Pt nel sale secco a 170°	37,98	38,00

Il cloroplatinato dell' 1-etil-3-5-dimetilpirrazolo cristallizza dall' acqua in piccoli aghi prismatici di color giallo-rosso; è solubile nell'acqua e nell'alcool. Disseccato a 100° e riscaldato lentamente in tubicino di vetro comincia a rammollirsi a 168° e fonde in un liquido rosso a 173° decomponendosi con sviluppo di gas pochi gradi al disopra di questa temperatura.

Ho ripetuto con maggior quantità di sostanza la determinazione dell'acido cloridrico che si elimina per azione del calore:

Gr. 0,341 di sostanza disseccati a 100° riscaldati in una stufa di V. Meyer.

per 24 ore a 150°	perdettero gr.	0,0666	di HCl, ossia	19,5 %
per 24 ore a 170°	„ „	0,0742	„ „	21,75
per 2 ore a 200°	„ „	0,0802	„ „	23,51

L'esperienza dimostrò che elevando la temperatura a 200°, successe una decomposizione più profonda, ma tuttavia potei ottenere una piccola quantità del composto dicloroplatopirrazolico che s'era formato.

Difatti il residuo rimasto colorato in bruno venne trattato con 50 a 60 cc. di alcool assoluto e bollente, dove si sciolse parzialmente. Si filtrò, ed il filtrato evaporato, lasciò una sostanza giallo chiara, che lavata dapprima con un po' di etere indi disseccata sull' acido solforico, dette per la determinazione del platino il seguente risultato:

Gr. 0,1682 di sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0636 di platino.

	trovato	calcolato per $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^2$
Pt	37,81	38,00

Il composto dicloroplato-1-etil-3-5-dimetilpirrazolo è una polvere giallo chiara, tendente però un po' al rosso, insolubile nell' acqua e pochissimo solubile nell' alcool assoluto bollente come tutti gli altri composti analoghi.

Le esperienze suddescritte dimostrano che quando si opera con piccola quantità di sostanza (gr. 0,1065) la eliminazione di acido cloridrico avendo luogo ad una temperatura inferiore a quella di decomposizione del dicloroplato-composto che si origina, la reazione succede in modo normale, invece quando la quantità di sostanza è maggiore (gr. 0,341), dovendo elevarsi un po' di più la temperatura per espellere le ultime porzioni di acido cloridrico, la decomposizione avviene profonda.

Rimaneva, per completare il lavoro, da studiare il comportamento dell'1-etil-3-5-dimetilpirrazolo col cloroplatinato sodico, perciò ho messo a reagire gr. 0,3746 di pirrazolo sciolti in circa in 200 cc. di acqua, con gr. 0,685 di cloroplatinato sodico secco sciolti in circa 50 cc. di acqua. Dopo una ebollizione in apparecchio a ricadere prolungata per 4 ore si depositò una piccola quantità di sostanza sotto forma di una polvere giallo-rossa. Si filtrò, ed il filtrato sottoposto di nuovo all'ebollizione per altre 3 ore, depositò una nuova piccola quantità di sostanza. Infine si evaporò tutto a bagno maria, ed il residuo trattato con acqua lasciò indisciolto un'altra piccola quantità di sostanza dello stesso aspetto delle due porzioni depositatosi durante l' ebollizione. In tutto la sostanza raccolta pesava gr. 0,28.

All'analisi dette il seguente risultato:

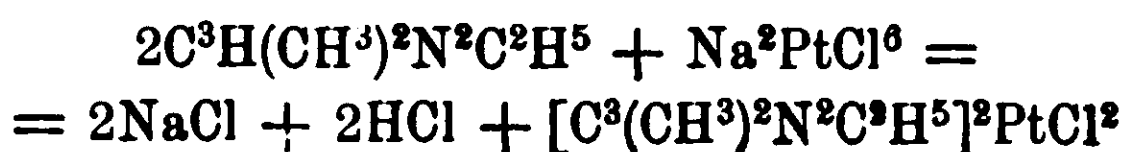
Gr. 0,1348 di sostanza secca nel vuoto sull'acido solforico dettero gr. 0,0516 di platino.

Gr. 0,1312 richiesero cc. 5,2 di soluzione N/10 di $AgNO^3$.

Ossia in 100 parti:

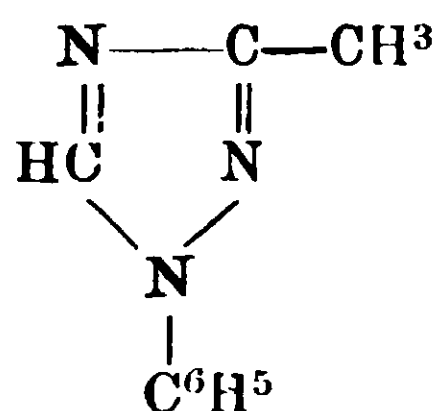
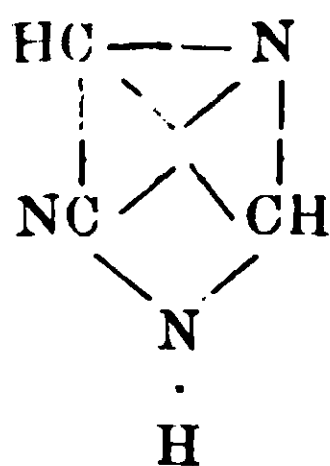
	trovato	calcolato per $[C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5)^2PtCl^2$
Pt	38,27	38,00
Cl	14,07	13,88

Si è formato perciò il dicloroplato-1-etil-3-5-dimetilpirrazolo secondo l'equazione:

$$2C^3H(CH^3)^2N^2C^2H^5 + Na^2PtCl^6 =$$
$$= 2NaCl + 2HCl + [C^3(CH^3)^2N^2C^2H^5]^2PtCl^2$$

Però la reazione non è completa. Le quantità suddette di sostanze messe a reagire avrebbero dovuto dare gr. 0,77 di composto dicloroplatopirrazolico, mentre se ne ottenne solo gr. 0,28.

Con queste esperienze ho completato il piano di studio stabilitomi, quello cioè di ricercare se l'eliminazione di quattro molecole di acido cloridrico dai cloroplatinati dei pirrazoli fosse una reazione generale, e sono ora autorizzato a concludere in senso affermativo.

Il fatto osservato dall' Andreocci (1) che il cloroplatinato del l'1-fenil-3-5-metilpirrodiazolo.

N——C—CH^3
‖ ‖
HC N
\ /
N
|
C^6H^5

elimina parimenti 4 molecole di acido cloridrico per azione del calore, fa supporre che questa reazione sia dipondente dal residuo idrazinico che esiste nel nucleo. Sarebbe perciò interessante instituire esperienze di confronto coi cloroplatinati delle gliossaline, cioè derivati di un nucleo isomero del pirrazolo:

che contiene 2 atomi di azoto, ma non sotto forma di residuo idrazinico.

Nella letteratura esiste una osservazione del Wallach (2) il quale dice, che il cloroplatinato della metilgliossalina quando viene evaporato da una soluzione acquosa non si ridiscioglie più completa-

(1) Rend. Lincei. Serie IV, vol. VIII, p. 163.
(2) Liebig's Ann. T. CCXIV, p. 320.

mente nell' acqua; ciò accennerebbe ad una trasformazione con probabile eliminazione di acido cloridrico.

Nella prima Nota pubblicata sui composti platopirrazolici, ho fatto osservare che quei pirrazoli i quali hanno l'idrogeno metinico nella posizione 4 sostituito da un radicale alchilico, non sono capaci di generare per doppia decomposizione col cloroplatinato sodico i composti dicloroplatopirrazolici corrispondenti. Ho voluto confermare questo fatto, studiando il comportamento dell' 1-fenil-4-metilpirrazolo di confronto coll'1-fenil-3-metilpirrazolo.

Quantità equimolecolari di 1-fenil-4-metilpirrazolo e di cloroplatinato sodico non reagiscono nelle condizioni in cui ho preparato altri consimili composti. Una prolungata ebollizione non ha prodotto altro che una quantità insignificante di resine, ed ho potuto riavere il pirrazolo ed il sale sodico inalterati.

Invece dall' 1-fenil-3-metilpirrazolo ho ottenuto il dicloro-platocomposto.

Gr. 0,74 di 1-fenil-3-metilpirrazolo si fecero bollire per 15 a 16 ore con una soluzione di gr. 1,061 di cloroplatinato sodico secco in 500 cc. di acqua. Si depositò una polvere gialla mista ad una piccola quantità di resina. Dalla soluzione filtrata si ricavò ancora una piccola quantità del composto evaporandola a secco a bagno maria e ripigliando il residuo con acqua per eliminare il cloruro di sodio. La reazione fu quantitativa perchè non si riscontrò più cloroplatinato sodico indecomposto. Il nuovo corpo ottenuto si depurò trattandolo con 300 cc. di alcole assoluto bollente; la soluzione alcoolica filtrata si evaporò a secco a bagno maria ed il residuo, dopo trattamento con un po' di etere, si disseccò nel vuoto sull'acido solforico.

All'analisi dette il seguente risultato:

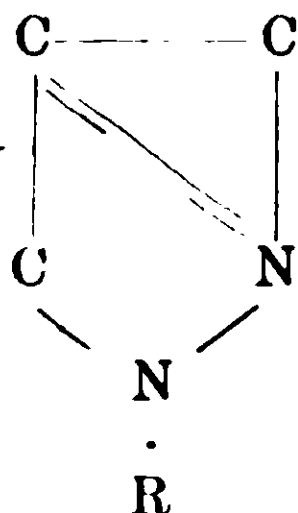
Gr. 0,1753 di sostanza lasciarono alla calcinazione gr. 0,0593 di platino.

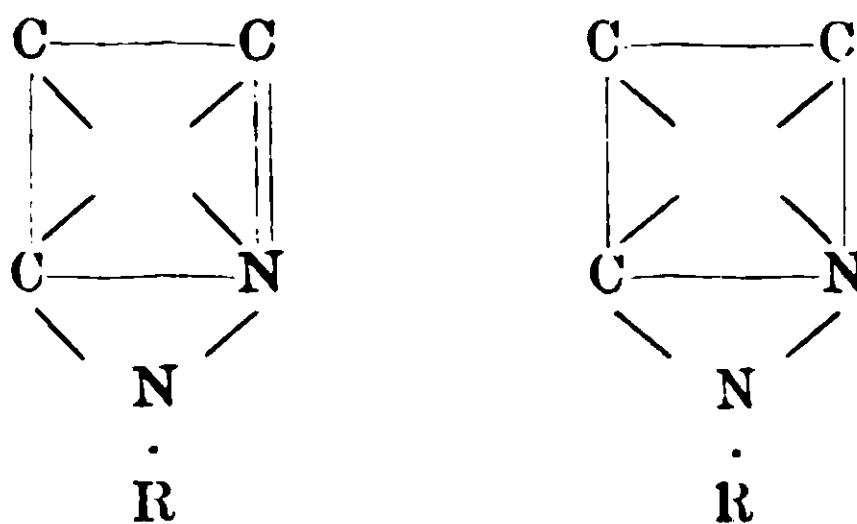
Gr. 0,2336 di sostanza richiesero cc. 8,2 di soluzione di N/10 di $AgNO^3$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $[C^3H(CH^3)N^2C^6H^5]^2PtCl^2$
Pt	33,77	33,54
Cl	12,46	12,25

Il dicloroplato-1-fenil-3-metilpirrazolo è una polvere giallo-chiara che al microscopio polarizzatore presenta struttura cristallina.

Con queste esperienze rimane confermato che l'aggruppamento:

ammesso che in questi composti il platino si colleghi all'azoto, è quello che in queste condizioni è suscettibile di formarsi.

Nel caso di pirrazoli sostituiti nella posizione 4 la formazione di dicloroplato-composti per via secca può essere accompagnata dalla trasposizione del gruppo sostituente in altra posizione, oppure formarsi aggruppamenti differenti:

che per via umida pare non possano generarsi.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Dell'azione della fenilidrazina sull'etilencloridrina;

nota di UGO ALVISI.

In una Nota precedente, dopo aver riferito il risultato dell'azione della fenilidrazina sulle dicloridrine e sulla tribromidrina della glicerina ordinaria, accennavo di studiare nello stesso senso il comporta-

mento dell'etilencloridrina. Annunziavo a tal proposito di aver già ottenuta una sostanza gialla cristallina, che fondeva a 164° e si resinificava per azione a caldo dell' acido cloridrico ordinario. Mi è sembrato interessante riprendere lo studio di questa reazione, poichè, se si fosse potuto ottenere per tal via un composto a catena chiusa con due gruppi $\equiv$ CH e due atomi di azoto , esso avrebbe dovuto necessariamente contenere due gruppi imidici e quindi la reazione avrebbe dovuto procedere diversamente da quella che origina l'1-fenilpirrazolo. Già il prof. Balbiano [1] aveva tentata l'azione della fenilidrazina sull'ossido di etilene, ed aveva ottenuto composto d'addizione assai instabile, probabilmente l' alcole fenilidrazinetilico $OH . CH^2—CH^2—N^2H^2C^6H^5$, sul quale non potè proseguire le ricerche, poichè decomponevasi violentemente al calore.

L'etilencloridina adoperata proveniva dalla fabbrica di Kahlbaum e fu purificata per distillazione, raccogliendo le porzioni bollenti tra 128-131° (P. di eboll. = 128°—Wurtz; 131°—Henry). Per un peso molecolare di etilencloridina feci reagire due p. m. di fenilidrazina, e adoperai precisamente le quantità seguenti :

Etilencloridrina	gr.	10
Fenilidrazina	„	27 (calc. 26,83)
Benzolo	cc.	50—60

Con quantità maggiori di mescolanza la reazione accade troppo violenta. Si fa bollire il miscuglio in apparecchio a ricadere, munito di tubo a sviluppo di gas, per circa tre ore. Dalla soluzione, divenuta rossastra o torbida, deponesi una sostanza bianca cristallina; svolgonsi, ammoniaca, che aumenta col procedere della reazione, e in ultimo poco gas azoto. Dopo addizione d'etere si lascia a sè il prodotto della reazione per 12 ore, poi si raccoglie su filtro la sostanza cristallina e lavasi con etere. Da quattro preparazioni uguali, cioè da gr. 40 di etilencloridrina, si ottengono così gr. 8,73 di questo prodotto, che viene accuratamente frazionato per cristallizzazione dall'alcole assoluto, e si raccolgono tre porzione che si comportano identicamente come costituite di cloridrato di fenilidrazina. Infatti dalla loro soluzione acquosa l' idrato potassico

[1] Gazz. chim. ital. vol. XVII, pag. 240.

libera un olio, che riduce il liquido del Trommer, e gr. 0,2763 di cloridrato, seccato nel vuoto sull'acido solforico, svolsero cc. 44,7 di azoto, misurati alla temperatura di 8°,1 ed alla pressione barometrica di 757 mm., quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $C^6H^5N^2H^3 . HCl$
N	19,41	19,37

Dalle soluzioni, donde era stato separato il cloridrato di fenilidrazina, si evaporò l'etere e la maggior parto del benzolo, quindi una alla volta vennero riscaldate a bagno di glicerina. Conviene innalzare lentamente la temperatura sino a 120°; riscaldando con rapidità ed a temperatura più alta la reazione accade con violenza e con grande formazione di resine. Appena distillato il benzolo. comincia uno sviluppo di gas e dal miscuglio, che diventa rosso-bruno, separasi una sostanza cristallina, svolgonsi acqua, ammoniaca e un gas, che, per liberarlo dai vapori di benzolo, fu poi fatto lentamente passare attraverso un tubo ripieno di truccioli di paraffina. Da tre preparazioni uguali si ottennero cc. 3600, misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 760 mm., di questo gas, che a tutte le reazioni negative risultò essere azoto; cc. 2,5 del medesimo all'analisi eudiometrica rimasero inalterati. Così eseguita la reazione dura circa due ore, e quando non c'è più sviluppo di gas, s'innalza la temperatura fino a 140°. Si tratta il prodotto della reazione con etere e si lascia a sè 12 ore; separasi così una sostanza cristallina che si raccoglie su filtro e lavasi con etere. Da quattro preparazioni uguali si ottennero gr. 12 di questo cloridrato che fu accuratamente frazionato per cristallizzazione dall'alcole assoluto.

Una prima porzione, che pesava gr. 10, insolubile nell' alcole assoluto, era costituita da cloruro d'ammonio.

Infatti il cloroplatinato, seccato nel vuoto sull' acido solforico, diede all'analisi il seguente risultato:

Gr. 0,2855 di sostanza lasciarono dopo calcinazione gr. 0,1250 di platino.

Quindi in 100 parti:

	trovato	calcolato per $(NH^4Cl)^2PtCl^4$
Pt	43,78	44,04

La seconda e la terza porzione, solubili nell'alcole assoluto, erano costituite da cloridrato di anilina; infatti dalla soluzione acquosa l' idrato potassico separava un olio dell' odore dell' anilina e che dava la reazione di Hofmann per le amidi primarie.

Il liquido distillato durante la reazione era costituito di gocciole acquose, di benzolo, di anilina e di poca etilencloridrina inalterata, che si costatò per la precipitazione di AgCl che dava lasciandola a sè con $AgNO^3$ e HNO^3.

Le soluzioni eteree riunite, donde furono separati i cloridrati su descritti, si agitarono ripetutamente con una soluzione acquosa di acido ossalico al 10 $^0/_0$, la quale determinò una precipitazione di sostanza cristallina, ridisciogliéntesi per agitazione in molta acqua. Le acque ossaliche, contenenti anche un po' di etilencloridrina inalterata, concentrate a bagno maria, filtrate dalle resine, furono addizionate di idrato sodico, che determinò la separazione di un olio, il quale venne estratto con etere. Distillato l'etere, si ottennero gr. 20 di questa sostanza, che fu sottoposta alla distillazione frazionata. Passò quasi interamente tra 180-190° e rimasero indietro piccole quantità di un olio, che tendeva a solidificarsi e riduceva rapidamente il cloruro platinico: probabilmente qualcheduna di quelle basi complesse ottenute dal Wurtz (Bull. de la Soc. chim., nouv. sér., tom. XII, p. 190) per azione dell' anilina sulla etilencloridrina. La porzione 180-190°, rettificata, bolliva a 181-182°, ed era costituita di anilina.

Infatti:

Gr. 0,2901 del cloroplatinato di questa base, seccato sul cloruro di calcio, lasciarono dopo calcinazione gr. 0,0945 di platino.

Quindi in 100 parti.

	trovato	calcolato per $(C^6H^5NH^2, HCl)^2PtCl^4$
Pt	32,57	32,83

Dalla soluzione eterea, donde si separò l'anilina, venne eliminato l'etere e si ebbe per residuo un olio rosso bruno che fu versato in un cristallazzatore. Ben presto si formò un magma cristallino, che fu raccolto su filtro, spremuto alla pompa ed asciugato tra carta. Si ottennero così gr. 20 di prodotto greggio, che si cristallizzò dall' etere, donde si depone in minuti scaglie brillanti di un

bel colore giallo d'oro e fondenti alla temperatura di 164–165°,5. Dopo un' altra cristallizzazione dall' etere si ottenne la sostanza che fondeva bene a 169-170°.

Questo prodotto, insolubile nell'acqua e nella ligroina, solubile facilmente a caldo e poco a freddo nell'alcole e nel benzolo, umettato con alcole e addizionato di una soluzione acquosa di cloruro ferrico, riscaldando a bagno maria, assume una bella colorazione rosso-sangue, che è estratta dall' etere (reazione generale degli osazoni).

All'analisi di C, N ed H si ebbero i seguenti risultati:

Gr. 0,2124 di sostanza, seccata nel vuoto sul cloruro di calcio, svolsero cc. 43 di N, misurati alla temperatura di 15° ed alla pressione barometrica di 761 mm.

Gr. 0,2211 svolsero cc. 44 di N, misurati alla temperatura di 10°,30 ed alla pressione barometrica di 757 mm.

Gr. 0,2092 svolsero cc. 41,9 di N, misurati alla temperatura di 9°,2 ed alla pressione barometrica di 749,6 mm.

Gr. 0,2756 di sostanza diedero gr. 0,7143 di CO^2 e gr. 0,1540 di H^2O.

Quindi in 100 parti:

	trovato	
N = 23,66	—23,66	—23,68
C = 70,68	—	—
H = 6,20	—	—

Un composto della formola

$$\begin{array}{l} CH{=}N{-}NHC^6H^5 \\ | \\ CH{=}N{-}NHC^6H^5 \end{array}$$

richiede in 100 parti:

N = 23,53
C = 70,59
H = 5,88

Dai caratteri e dall' analisi risulta questa sostanza non essere altro che l' osazone ottenuto da E. Fischer [1] per l' azione della

(1) Ber. 17, 575.

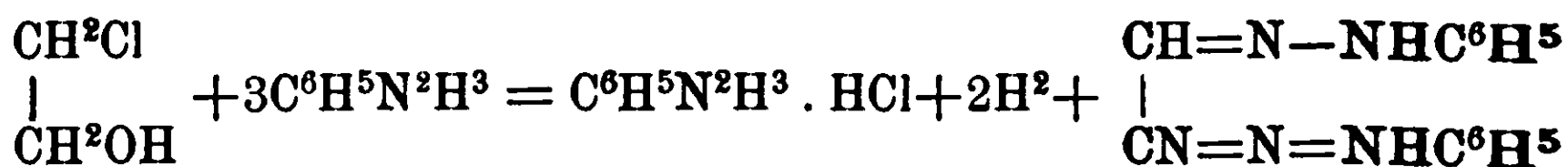
fenilidrazina sul gliossale e studiato da Max Pickel [1], e ottenuto dal Pinner [2] per azione della fenilidrazina sull'acido triclorolattico in presenza d'idrato sodico.

Per conferma preparai il cloridrato come consiglia il Pickel, e l'ottenni in cristallini aranciati fondenti a 154°; determinai inoltre la grandezza molecolare col metodo ebulliscopico di E. Beckmann [3] servendomi del benzolo (costante = 26,7) come solvente:

Concentrazione	Innalz. termometrico	Coeff. d'innalzamento	Peso molecolare
1,99	0,222	0,111	240 (Cal. 238)

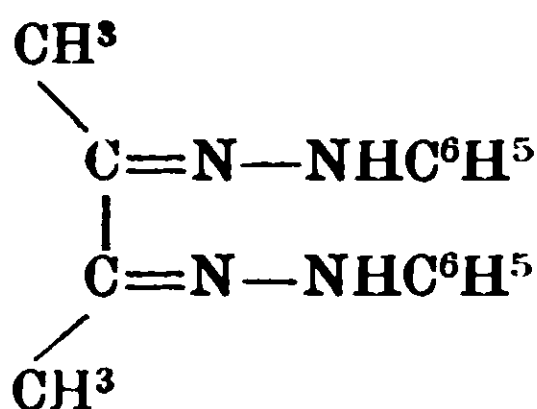
Il liquido denso rosso-bruno, donde fu separato il gliossalosazone, fu sottoposto alla distillazione in corrente di papor d' acqua, co quale passarono piccole quantità di un olio che dava le reazioni dell'anilina e quella indolica con legno d'abete ed acido cloridrico. Rimasero indietro gr. 10 di una resina peciosa che solidificò e venne separata per filtrazione dal liquido acquoso, il quale fu concentrato a bagno maria. Ridotto a piccolo volume si separarono delle gocciole oleose brune, che vennero seccate nel vuoto sull'acido solforico. Quest' olio del peso di circa gr. 14 non era altro che etilencloridrina inalterata, poichè bolliva quasi interamente tra 127-129° e precipitava lentamente con $AgNO^3$ in presenza di HNO^3.

Si può quindi concludere che la reazione tra l'etilencloridrina e la fenilidrizina avvenga secondo la equazione seguente:

$$\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH^2OH \end{matrix} + 3C^6H^5N^2H^3 = C^6H^5N^2H^3 \,.\, HCl + 2H^2 + \begin{matrix} CH{=}N{-}NHC^6H^5 \\ | \\ CN{=}N{=}NHC^6H^5 \end{matrix}$$

Importa notare come il Fischer dal bromoetile per azione della fenilidrazina [4] oltre che al prodotto C^6H^5, $N^2H^3(C^2H^5)^2Br$, giunse

(1) Liebig's Ann. 232, 231.
(2) Ber. 17, 2001.
(3) Zeit. für Phys. Chem. V, 4-543 e V, 6-437.
(4) Ber. 11, 613.

ad un omologo del gliossalosazone e precisamente al composto

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ \quad \diagdown \\ \quad C{=}N{-}NHC^6H^5 \\ \quad | \\ \quad C{=}N{-}NHC^6H^5 \\ \quad \diagup \\ CH^3 \end{array}$$

il quale fu anche ottenuto per azione della fenilidrazina sul diacetone corrispondente.

Mi occuperò ora di studiare nell'stesso senso i derivati dell'amile.

Roma. Istituto chimico della R. Università.

Sulla pressione osmotica;

nota di ANDREA NACCARI.

Il concetto dell'analogia fra le sostanze disciolte ed i gas, dal quale vennero dedotte tante relazioni importanti confermate dall'esperienza, fu combattuto da parecchi ed invero sono molto discutibili gli argomenti tanto teorici quanto sperimentali, su cui esso si appoggia. Fu detto essere quel principio tanto benemerito e promettente, che val meglio attenervisi, ancorchè esso non sia che un artificio, e lasciar da parte la questione del vero meccanismo della pressione osmotica. A me pare che la importanza delle conseguenze renda più urgente che si esamini il principio e si vegga se sia possibile surrogarlo con altro più conforme ai fatti. Visto poi che il concetto dell'intima e reale analogia fra sostanze disciolte e gas va introducendosi nei trattati senza le necessarie riserve, mi pare che sia opportuno mettere in chiaro come quel principio, preso nella sua generalità, sia contraddetto dall'esperienza.

Fra i vari modi di dimostrare la cosa mi par molto semplice il seguente. Io prendo un piccolo vaso poroso da pila. Produco in esso le membrane semipermeabili di ferrocianuro di rame del Pfeffer, seguendo le prescrizioni di questo. Chiudo il vaso in modo affatto

simile a quello indicato dal Pfeffer, ma non vi applico un manometro ad aria compressa. Il manometro ad aria libera, di cui mi servo, è formato da due tubi di vetro verticali e paralleli congiunti fra di loro con un tubo di gomma elastica. L' uno di questi tubi è fermamente congiunto al vaso poroso, anzi è saldato a fuoco al cilindro di vetro, che è applicato con ceralacca alla bocca del vaso poroso e serve a chiuderlo. Chiamerò *interno* questo braccio del manometro. L' altro è affidato ad uno dei soliti sostegni da laboratorio e si può alzare e abbassare. Preparata la membrana, ottenuta e mantenuta per un certo tempo una pressione abbastanza grande con i due liquidi membranogeni, l' uno dentro e l' altro fuori, io tolgo dalla celletta la soluzione di ferrocianuro potassico e vi pongo una soluzione di una parte di zucchero in cento di acqua. Poi chiudo nuovamente l' estremità superiore affilata del tnbo di vetro con un colpo di fiamma e nel vaso esterno, in cui la celletta si trova, pongo dell' acqua pura. Comincia ben presto a palesarsi un aumento di volume della soluzione, ed io allora sollevo alquanto il braccio esterno del manometro, con che aument la pressione nella celletta. Ad un altro indizio d' aumento di volume io sollevo ancora quel braccio del manometro, e così proseguo a fare finchè osservo che la soluzione tende ad aumentar di volume, avendo sempre cura che gli indizi di dilatazione sieno bene accertati e non dovuti alla temperatura. In questo modo posso mantenere il livello del mercurio in posizione quasi costante nel braccio interno del manometro e quindi a volume quasi costante la soluzione. La pressione di questa va sempre crescendo fino ad un limite superiore che è la pressione osmotica. Quando questa sia raggiunta, se si aumenta ulteriormente la pressione spostando il braccio libero del manometro, ne segue una diminuizione di volume. Io giudico che le membrane soddisfacciano alle condizioni volute quando con la soluzione di zucchero summenzionata ottengo una pressione osmotica non minore di quella trovata dal Pfeffer, e quando questa pressione si mantiene a lungo.

Fatto ciò, io tolgo l' acqua dal vasto esterno e vi pongo una soluzione di zucchero più concentrata di quella che sta dentro. Comincia allora una diminuzione di volume del liquido intorno ed io, con lo stesso artificio di prima, diminuisco la pressione e continuo a diminuirla finchè vedo che vi è tendenza a restringimento.

Nello stato di equilibrio, che da ultimo vien raggiunto, il liquido interno ha il volume primitivo, ha la concentrazione primitiva ed è soggetto ad una pressione, che dipende dalla differenza delle concentrazioni delle due soluzioni. Se la soluzione esterna è molto più concentrata dell' interna, la pressione, di questa assume un valore minore dell' iniziale, cioè la pressione interna si fa minore dell'atmosferica.

Vien così dimostrato in modo evidente, che un gas, il quale si comportasse come lo zucchero sciolto nell'acqua, potrebbe avere *a volume costante e a temperatura costante* e in uno stato di equilibrio tutte le pressioni possibili al di sotto della pressione osmotica e anche pressioni negative, se alcun che di simile si potesse immaginare per un gas. Manca adunque ogni traccia delle legge del Boyle e mancano le basi per applicare alle soluzioni la teoria cinetica dei gas.

È certo che le belle conclusioni del van't Hoff, dell' Ostwald, dell'Arrhenius e d'altri, che tanto fecero progredire in questi ultimi tempi la fisico-chimica, rimangono invariate ancorchè sia difettosa l' ipotesi fondamentale; è certo che si può farle derivare da un altro principio più razionale e conforme all' esperienza. Probabilmente il fenomeno è complesso ed esige studi ulteriori, ma a raggruppare i fatti può servire intanto il concetto di quell'attrazione tra la soluzione e il solvente esterno o fra la sostanza disciolta e il solvente, che si palesa in tanti altri casi e che fu dapprincipio posto innanzi anche per spiegare la pressione osmotica.

Sul potere induttore specifico dei corpi e sulle costanti della rifrazione della luce [1];

di STEFANO PAGLIANI.

La teoria dell'Helmholtz sulle proprietà dei dielettrici, e la definizione che da essa deriva del potere induttore specifico o della

[1] Questa nota è sunto di altra presentata alla Accademia Sivenia di Catania.

costante di dielettricità fanno supporre che debba esistere una relazione fra tale grandezza ed il volume della molecola dei corpi.

Dei volumi realmente occupati dalle molecole noi non abbiamo dei rapporti che per i gas e vapori. Per i liquidi e per i solidi si considerano i volumi molecolari, dati dai rapporti fra i pesi molecolari e le densità; però essi non misurano gli spazi realmente occupati dalle molecole, ma rappresentano volumi che nelle stesse condizioni contengono ugual numero di molecole dei composti paragonati fra loro. Quindi i valori dei detti volumi molecolari stanno in ragione inversa dei numeri di molecole, contenuti in uno stesso volume dei corpi. Ora se noi confrontiamo i valori della costante dielettrica coi detti volumi molecolari troviamo che in generale i primi diminuiscono al crescere dei secondi, quantunque per qualche serie (gli idrocarburi della serie della benzina) la regola non sia rigorosamente osservata.

Le ricerche più complete sulle relazioni fra la costante di dielettricità e le altre proprietà dei corpi sono quelle di H. Landolt e Hans Jahn (Sitzungsber. Berlin. Akademie Juli, 1892 ([1])). Essi determinarono la costante di dielettricità, l' indice di rifrazione e la densità per alcune serie di composti. Lo avere eseguite le diverse determinazioni sopra gli stessi prodotti rende i loro risultati sulle diverse costanti fisiche comparabili fra di loro, ciò che non si poteva dire delle precedenti ricerche. Dai loro risultati dedussero delle relazioni riguardo al potere induttore specifico ed alle costanti della rifrazione, di cui mi occuperò in seguito. Tra le ricerche precedenti abbiamo quelle di Negreano (Comptes Rendus, 104, 1887) e di Tomaszewski (Wied. Ann. 33, 1888) sopra idrocarburi della serie aromatica, e di Tereschin (Wied. Ann. 36, 1889) sopra alcoli ed eteri della serie grassa.

Nella tabella seguente sono scritti i volumi molecolari ed i valori della costante di dielettricità per alcune serie di composti.

([1]) Nasini R., " Sul potere rifrangente per un raggio di lunghezza infinita " —Gazz. chim. ital. 1893, p. 347.

Tutti sono calcolati dai dati di Landolt e Jahn, tranne che per i sette ultimi da quelli di Tereschin.

Idrocarburi	Volume molecolare	Costante di dielettricità	Eteri		
Essano	128,9	1,864	Formiato di etile	79,53	9,102
Octano	160,8	1,932	propile	96,71	9,0168
Decano	194,9	1,960	isobutile	116,90	7,2801
Amilene	102,5	2,2139	Acetato di metile	77,53	8,0165
Essilene	121,7	2,0375	etile	95,14	6,7381
Octilene	153,6	2,1913	propile	112,70	6,6390
Decilene	181,3	2,2356	isobutile	134,00	5,6808
			amile	150,0	5,0695
Benzene	87,4	2,2074			
Toluene	105,4	2,3678	Propionato d'etile	127,4	6,0
Etilbenzene	121,3	2,4220	Butirrato di etile	150,4	5,3
Ortoxilene	119,7	2,5787	Valerato di etile	173,4	4,9
Metaxilene	122,0	2,3470			
			Benzoato di metile	123,3	7,2
Paraxilene	122,9	2,2170	etile	140,7	6,5
Propilbenzene	138,4	2,3508	isobutile	171,0	6,0
Isopropilbenzene	138,6	2,3736	amile	191,2	5,2
Mesitilene	138,7	2,2958			
Pseudocumene	138,3	2,3843			
Isobutilbenzene	153,6	2,3480			
Cimene	156,0	2,2300			
Alcoli					
A. metilico	39,70	35,945			
A. etilico	57,47	26,674			
A. propilico	74,14	22,640			
A. isobatilico	91,60	17,38			
A. amilioo	107,7	15,33			

Come si vede, in generale il valore del potere induttore specifico per ciascun gruppo di composti va diminuendo col crescere del volume molecolare. Per gli idrocarburi la regola non è così evidente. Per gli idrocarburi saturi il potere induttore andrebbe crescendo col volume molecolare; per i non saturi non abbiamo andamento decisivo; per i primi termini della serie aromatica pare vada crescendo, per gli ultimi diminuendo.

Per poter trovare una ragione di questo diverso comportamento ho cercato una relazione che legasse il potere induttore specifico colle grandezze caratteristiche della molecola dei corpi. Queste grandezze sono il peso molecolare, il volume molecolare ed il numero degli atomi contenuti nella molecola.

Il potere induttore specifico è legato all'indice di rifrazione dalla relazione del Maxwell $D = n^2$, la quale fu trovata verificarsi per una serie di sostanze solide e liquide da Arons e Ruben (Wied. Ann. **42**, 44, 1891), se per n si assumano gli indici di rifrazione, oggidì direttamente misurabili, delle lunghe onde elettriche di Herz. Però se la conducibilità elettrica dei corpi in questione si può considerare come infinitamente piccola, allora secondo la teoria elettromagnetica della luce, questi indici di rifrazione sono indipendenti dalla lunghezza d'onda, quindi non soggetti all'influenza della dispersione. Ora questa condizione si verifica con grande approssimazione appunto per i composti organici.

L'indice di rifrazione a sua volta è legato al volume specifico, e cioè alla densità del corpo dalle costanti della rifrazione. Si deve quindi trovare fra tutte queste quantità una qualche relazione. Una relazione fra l' indice di rifrazione, il peso molecolare ed il numero agli atomi contenuti nelle molecole venne già indicata da Joubin (Compt. Rend., Dicembre 1892). Egli fondandosi semplicemente sopra risultati numerici sperimentali e senza appoggio di teoria enunciò la seguente legge: " Sia E la densità per rapporto " all' idrogeno di una molecola M, composta dei corpi semplici a, " b, c........; sia p, q, r........, il numero degli atomi di ciascuno di " essi che entra nella molecola M, sia infine m il numero di volte " che la molecola reale contiene la molecola chimica (ossia la " condensazione) si ha: $n-1 = 0{,}97.10^{-4}\sqrt{\frac{2mE}{\Sigma p}}$ ", vale a dire, " la " rifrazione $(n-1)$ sarebbe proporzionale alla radice quadrata del

" rapporto fra il peso della molecola ed il numero degli atomi che " la costituiscono ".

Quantunque, come dimostrerò in seguito, tale legge non sia applicabile in modo generale, tuttavia si può per un momento ammettere in via di approssimazione. Rappresentando con M il peso molecolare del composto, con N il numero degli atomi che entrano nella molecola, pongo la espressione di Joubin sotto la forma: $n - 1 = K\sqrt{\frac{M}{N}}$. Combinando questa relazione con quella che Gladstone e Dale dedussero fra l'indice di rifrazione n di una sostanza e la sua densità d, in sostituzione a quella empirica di Newton, cioè: $\frac{n-1}{d} = \text{cost.}$ ottengo $d = K'\sqrt{\frac{M}{N}}$ .... (1

Indicando poi con U il volume molecolare della stessa sostanza, abbiamo secondo la definizione indicata di esso,

$$d = \frac{M}{U} \quad \text{quindi} \quad \frac{M}{U} = K'\sqrt{\frac{M}{N}}$$

dalla quale si ricava:

$$\sqrt{\frac{M}{N}} = K''\frac{U}{N} \quad \text{quindi} \quad d = K'''\frac{U}{N} \text{........ (2}$$

Siccome poi per la già accennata relazione del Maxwell: $n = \sqrt{D}$...... (3 così possiamo scrivere la relazione di Gladstone e Dale sotto la forma:

$$(\sqrt{D} - 1)\frac{N}{U} = \text{cost.} \quad \text{come pure} \quad (\sqrt{D} - 1)\sqrt{\frac{N}{M}} = \text{cost.}$$

Ma oltre la relazione di Gladstone e Dale abbiamo quella di L. Lorenz e H. Lorentz, della forma: $\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d} = \text{cost.}$

Applicando ad essa le relazioni (1, (2, (3 si potrebbero ottenere altre due relazioni contenenti le grandezze caratteristiche della molecola.

Finalmente abbiamo la relazione del Ketteler (Wied. Ann. 1887) della forma $\frac{n^2-1}{n^2+x}\ \frac{1}{d} = \text{cost.}$, per la quale egli ha dato dei valori speciali di x per le diverse sostanze.

Applicando anche a questa le stesse (1, (2, (3 si potrebbero ottenere altre due relazioni come per le due formole precedenti.

Però nessuna di queste sei relazioni applicate ai valori della costante di dielettricità da valori abbastanza concordanti per le costanti. Invece risultati completamente soddisfacenti ci dà una espressione che si ottiene assumendo ancora la densità d proporzionale al rapporto fra il volume molecolare ed il numero degli atomi e facendo $x = o$ nella formola di Ketteler. Allora essa ci dà : $\frac{D-1}{D} \frac{N}{U} = \text{cost.}$ e l'altra $\frac{D-1}{D}\sqrt{\frac{N}{M}} = \text{cost.}$

Nella tabella seguente sono riportati i valori di queste due costanti e sono confrontati coi valori di $\frac{D-1}{D+2} \frac{1}{d}$ calcolati da Landolt e Jahn per i composti da loro studiati. Si sono aggiunti a questi i valori calcolati per l'essenza di trementina secondo i dati di Negreano, per i sette ultimi eteri, l'anilina, il tetracloruro di carbonio e l'acqua secondo quelli di Tereschin, per l'etere ed il solfuro di carbonio secondo quelli di Quincke (Wied. Ann. 1883). Per i composti studiati da Landolt e Jahn i valori dati delle costanti sono i medii dei valori delle costanti calcolati sui dati delle singole determinazioni.

Idrocarburi	$\frac{D-1}{D+2}\ \frac{1}{d}$	$\frac{D-1}{D}\sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{D-1}{D}\ \frac{N}{U}$
Essano	0,3328	0,2227	0,0719
Octano.	0,3350	0,2306	0,0780
Decano	0,3342	0,2332	0.0807
Amilene	0,4185	0,2528	0,0799
Essilene	0,3743	0,2365	0,0756
Octilene	0,3864	0,2499	0,0843
Decilene	0,3779	0,2420	0,0865
Benzene	0,3225	0,2149	0,0751
Toluene	0,3609	0,2356	0,0822
Etilbenzene	0,3666	0,2415	0,0871
Ortoxilene	0,3917	0,2527	0,0922
Metaxilene	0,3568	0,2365	0,0847
Paraxilene	0,3363	0,2273	0,0807
Propilbenzene	0,3586	0,2247	0,0814
Isopropilbenzene . . .	0,3631	0,2422	0,0877
Mesitilene.	0,3491	0,2363	0,0855
Pseudocumene	0,3607	0,2452	0,0894
Isobutilbenzeno	0,3549	0,2426	0,0875
Cimene	0,3383	0,2334	0,0830
Essenza di trementina .	0,337	0,2439	0,0930

Alcoli	$\frac{D-1}{D+2}\ \frac{1}{d}$	$\frac{D-1}{D}\ \sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{D-1}{D}\ \frac{N}{U}$
A. metilico.	1,1414	0,4208	0,1468
A. etilico	1,1203	0,4256	0,1503
A. propilico	1,0799	0,4276	0,1546
A. isobutilico	1,0599	0,4260	0,1555
A. amilico	1,0282	0,4252	0,1570
Formiati di etile . .	0,7843	0,3432	0,1231
propile . .	0,7998	0,3546	0,1287
isobutile. .	0,7758	0,3522	0,1254
Eteri			
Acetati di metile. . .	0,7339	0,3374	0,1242
etile . . .	0,7099	0,3397	0,1253
propile . .	0,7212	0,3468	0,1281
isobutile . .	0,7041	0,3422	0,1229
amile . . .	0,6642	0,3377	0,1231
Propionato di etile . .	—	0,3402	0.1112
Butirrato di etile . .	—	0,3369	0,1079
Valerato di etile. . .	—	0,3348	0,1056
Benzoati di metile . .	—	0,3133	0,1257
etile . . .	—	0,3166	0,1263
isobutile .	—	0,3245	0,1316
amile. . .	—	0,3193	0,1267
Diversi			
Acqua	0,875	0,403	0,164
Etere.	—	0,3557	0,1154
Anilina	—	0,3362	0,1338
Solfuro di carbonio. .	—	0,1101	0,0246
Tetracloruro di carbonio	—	0,1024	0,0289
Cloruro di etilene . .	0,6048	0,2591	0,0944
Cloruro di etilidene. .	0,6369	0,2581	0,0883

Da questi valori ottenuti per le costanti delle diverse espressioni confrontate risulta tosto come tali valori per una stessa serie sono più concordanti per le espressioni da me trovate che non per quella che si deduce dalla Lorenz-Lorentz. Di più abbiamo che i valori per le diverse serie di composti sono meno differenti per le costanti delle mie relazioni che non per la accennata. Difatti abbiamo confrontando i valori medii per ciascuna serie di composti :

	$\frac{D-1}{D+2} \frac{1}{d}$	$\frac{D-1}{D} \sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{D-1}{D} \frac{N}{U}$
Alcoli	1,0286	0,4250	0,1528
Eteri formici	0,7771	0,3500	0,1257
» acetici	0,7048	0,3407	0,1247
» propionici . . .	—	0,3402	0,1112
» butirrici	—	0,3369	0,1079
» valerianici . . .	—	0,3348	0,1056
» benzoici	—	0,3184	0,1276
Idrocarburi non saturi	0.3893	0,2453	0,0816
» aromatici .	0,3550	0,2360	0,0847
» saturi . .	0,3340	0,2288	0,0769

Le espressioni, a cui sono giunto, sono quindi più generali che non quella che si deduce dalla Lorenz-Lorentz e le altre.

Osservo poi che i valori delle costanti della rifrazione della prima delle mie relazioni vanno diminuendo per corpi di funzione analoga da quelli di costituzione meno complicata a quelli di costituzione più complicata e così dagli eteri formici ai benzoici, dagli idrocarburi non saturi ai saturi.

Vediamo poi che l'acqua e l' etere (ossido di etile) vanno posti fra gli alcoli e gli eteri degli acidi; i cloruri di etilene e di etilidene vicino agli idrocarburi non saturi, l' essenza di trementina fra i non saturi e gli aromatici. I composti non contenenti ossigeno, come gli idrocarburi, presentano valori minori che non quelli

contenenti ossigeno. I composti non contenenti nè idrogeno, nè ossigeno presentano i minimi valori di dette costanti.

Il potere induttore specifico può adunque in generale venir dato dalle due espressioni:

$$D = \frac{1}{1-\gamma\frac{U}{N}} \qquad \text{oppure} \qquad D = \frac{1}{1-\gamma_1\sqrt{\frac{M}{N}}}$$

essendo γ e γ_1 due costanti il cui valore dipende dalla natura dei composti e che cioè varia alquanto da una serie all'altra.

La prima espressione di D dimostra che al crescere del rapporto fra il volume molecolare ed il numero degli atomi deve crescere per una data se.ie di composti il potere induttore specifico. Presentano qualche eccezione gli idrocarburi per i quali però le piccole differenze fra i valori della costante di dielettricità danno molta incertezza ad ogni deduzione intorno alla loro variazione.

Il detto rapporto fra il volume molecolare ed il numero degli atomi possiamo considerare come esprimente il volume atomico medio; ed analogamente ai volumi molecolari, questi volumi atomici medii rappresenterebbero volumi contenenti nelle stesse condizioni ugual numero di atomi, cosicchè starebbero in ragione inversa dei numeri di atomi contenenti nell' unità di volume. Ora la relazione a cui siamo giunti esprime che al crescere del volume atomico medio, ossia al diminuire del numero degli atomi contenuti nell' unità di volume deve corrispondere un aumento nel potere induttore specifico, ed è appunto quanto si verifica in modo generale per le diverse serie di composti liquidi. Ad analoga deduzione porterebbe la teoria dell' Helmholtz se in essa considerassimo come ultima particella, non la molecola, ma l'atomo.

Però sul valore del potere induttore specifico, influirà sempre la natura ed il modo di aggruppamento di questi atomi e cioè la natura del corpo, ragione per cui noi troviamo composti aventi presso a poco lo stesso volume molecolare e certo lo stesso peso molecolare, e lo stesso numero di atomi, e che tuttavia hanno un potere induttore specifico diverso. E così:

	Potere induttore specifico	Volume molecolare
Formiato di etile	9,1020	79,53
Acetato di metile	8,0165	77,53
Etilbenzene	2,4220	121,3
Ortoxilene	2,5787	119,7
Metaxilene	2,3470	122,0
Paraxilene	2,2170	122,9

Del resto le differenze nel valore delle costanti per le diverse serie di composti devono dipendere appunto dall'influenza ora accennata.

Equazioni della rifrazione. — Sostituendo a D nelle due espressioni generali, a cui siamo arrivati, n^2 otterremo :

$$\frac{n^2-1}{n^2}\sqrt{\frac{M}{N}}\ \text{cost.} \qquad \text{e} \qquad \frac{n^2-1}{n^2}\frac{N}{U}\ \text{cost.}$$

Ho calcolato queste costanti anche per gli indici di rifrazione valendomi dei risultati di Landolt e Jahn, i quali hanno determinato per gli stessi composti gli indici di rifrazione per diverse righe dello spettro e ne dedussero poi le costanti della formola di dispersione di Cauchy.

I calcoli fatti cogli indici riferiti alle diverse righe dello spettro ed alla costante A di Cauchy avendomi dato per le costanti valori poco differenti, per la verifica delle dette relazioni mi servii soltanto dei valori di A.

Nella tabella seguente sono posti a confronto i valori delle costanti ottenuti per la relazione Lorenz-Lorentz, da Landolt e Jahn, con quelli per le due da me dedotte.

	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2} \sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{n^2-1}{n^2} \frac{N}{U}$
Pentano	0,3844	0,2452	0,0745
Essano	0,3388	0,2246	0,0720
Octano	0,3351	0,2304	0,0778
Decano	0,3331	0,2325	0,0803
Amilene	0,3436	0,2181	0,0673
Essilene	0,3419	0,2223	0,0709
Octilene	0,3362	0,2276	0,0764
Decilene	0,3310	0,2348	0,0709
Benzene	0,3203	0,2126	0,0737
Toluene	0,3228	0,2180	0,0766
Etilbenzene	0,3226	0,2230	0,0804
Ortoxilene	0,3232	0,2249	0,0820
Metaxilene	0,3242	0,2227	0,0797
Paraxilene	0,3246	0,2225	0,0794
Propilbenzene. . . .	0,3223	0,2247	0,0814
Isopropilbenzene. . .	0,3233	0,2253	0,0816
Mesitilene	0,3250	0,2258	0,0817
Pseudocumene . . .	0,3234	0,2281	0,0842
Isobutilbenzene . . .	0,3225	0,2285	0,0823
Cimene	0,3243	0,2277	0,0811
Alcool metilico . . .	0,2512	0,1853	0,0638
» etilico	0,2699	0,2003	0,0711
» propilico . . .	0,2841	0,2109	0,0762
» isobutilico. . .	0,2919	0,2159	0,0782
» amilico. . . .	0,2969	0,2210	0,0813

Anche quì ritroviamo una maggior concordanza nei valori delle costanti delle espressioni da me trovate sia fra di loro in ciascuna serie, sia per le diverse serie, che non per la relazione Lorenz-Lorentz.

Dimodochè, mentre per la costante di quest'ultima abbiamo una separazione decisa fra gli alcoli e gli altri composti, per le altre abbiamo che i valori rientrano gli uni nella serie degli altri, cosicchè presso a poco non si distingue l'una serie dall'altra. Perciò le mie equazioni hanno un carattere di pressochè completa generalità, specialmente quella in cui entra il rapporto fra il numero degli atomi ed il peso molecolare.

A comprova di ciò darò quì i valori che per le dette costanti si calcolano per gli eteri sopra valori di n dati dal Tereschin (loc. cit.):

	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2}\sqrt{\frac{N}{M}}$	$\frac{n^2-1}{n^2}\ \frac{N}{U}$
Formiato di etile. . .	0,1149	0,174	0,063
» amile . . .	0,1159	0,206	0,071
Acetato di metile . .	0,1453	0,180	0,066
» di etile . . .	0,1356	0,189	0,068
» di propile . .	0,1313	0,193	0,071
» di isobutile. .	0,1268	0,208	0,078
» di amile . . .	0,1204	0,210	0,078
Butirrato di etile. . .	—	0,208	—
Valerato di etile . . .	—	0,208	—

Un fatto, che risulta come abbastanza generale, se si considera che per gli eteri si devono confrontare dati numerici ottenuti da sperimentatori diversi sopra sostanze diverse, si è che per i corpi di costituzione più complessa, come gli alcoli e gli eteri, i valori delle costanti calcolati coi poteri induttori specifici risultano pressochè doppi di quelli calcolati cogli indici di rifrazione, mentre per gli idrocarburi sono pressochè uguali.

Il fatto è specialmente evidente per gli alcoli per i quali abbiamo quelle due grandezze e le densità determinate dagli stessi sperimentatori per le stesse sostanze. Perchè le costanti calcolate col potere induttore specifico riescano della stessa grandezza di quelle calcolate cogli indici di rifrazione, basta assumere nel calcolo delle prime un volume molecolare doppio e cioè $\frac{D-1}{D} \frac{N}{2U} = \text{cost.}$, od in altre parole considerare nel caso della elettrizzazione un numero di molecole metà per lo stesso volume che non nel caso della rifrazione. Ora ciò sarebbe troppo arbitrario o per lo meno nessuna ragione finora abbiamo per fare una tale supposizione. Si potrebbe invece assumere un volume atomico medio doppio , e senza considerare un numero metà di atomi per lo stesso volume nel caso della elettrizzazione piuttosto che in quello della rifrazione si potrebbe forse spiegare il fatto suaccennato ammettendo che nei composti più complessi una parte degli atomi rispetto alla elettrizzazione agisca sotto forma di gruppi condensati particolari, i quali funzionerebbero come particelle singole.

Conforta questa ipotesi, che riguardo alla elettrizzazione convenga considerare piuttosto i singoli atomi o gruppi di atomi che non le molecole complesse, il fatto che mentre il potere induttore specifico dipende, come abbiamo detto, in modo evidente dalla natura degli atomi e dal loro aggruppamento , a parità di peso molecolare e numero di atomi gli indici di rifrazione ne sono indipendenti. Riprendiamo gli stessi esempi che precedentemente e troviamo:

Formiato di etile	$n = 1{,}35$
Acetato di metile	$n = 1{,}37$

Etilbenzene	$A = 1{,}476$
Ortoxilene	1,484
Metaxilene	1,476
Paraxilene	1,474

Così pure abbiamo che le costanti calcoiate coi poteri induttori presentano differenze più sensibili da una serie all'altra che non quelle calcolate cogli indici di rifrazione. E così per gli alcoli i valori delle costanti sono pressochè doppi che per gli idrocarburi, e maggiori che per gli eteri.

Applichiamo ora le deduzioni finora fatte ad alcune delle relazioni già conosciute.

Relazione Obach. — E. Obach (Phil. Mag. 32, 1891) trovò che per ciascuna serie di composti il rapporto fra il calore di vaporizzazione λ e la costante di dielettricità D è approssimativamente costante, ma il valore del rapporto $\frac{\lambda}{D}$ varierebbe alquanto da serie a serie.

D' altra parte il Trouthon (Phil. Mag. [5] XVIII, 1884) aveva già dato una relazione fra il calore di vaporizzazione, la temperatura assoluta di ebollizione T ed il peso molecolare M: $\lambda = C\frac{T}{M}$ in cui C è una costante che varia da serie a serie. Detta relazione R. Schiff (Lieb. Ann. 234, 1886) trovò confermata dalle sue determinazioni del calore di vaporizzazione. Obach combinando la sua relazione con quella di Trouthon dedusse la seguente espressione della costante di dielettricità: $D = C'\frac{T}{M}$, e trovò che i valori calcolati con essa presentano un accordo soddisfacente con quelli dati dall'esperienza.

Combinando le espressioni dell' Obach con quelle da me sopra dedotte arriviamo alle seguenti altre relazioni:

$$\lambda = \frac{K}{1-\gamma_1\sqrt{\frac{M}{N}}} \qquad e \qquad T = \psi\frac{M}{1-\gamma_1\sqrt{\frac{M}{N}}}$$

le quali ci dimostrano che il calore di vaporizzazione dei composti di una serie andrà diminuendo nella serie, se il rapporto $\frac{M}{N}$ diminuisce, come è il caso generale. La temperatura di ebollizione invece crescerà sempre col peso molecolare. Queste deduzioni sono confermate dai risultati sperimentali.

Relazione Runolfsson.—Recentemente Runolfsson (Compt. Rend., Dicembre 1892) credette di trovare una relazione fra il calore molecolare ed il potere induttore specifico, secondo la quale il rapporto fra il primo ed il secondo sarebbe costante ed uguale a 6,8, e lo stesso per tutti i corpi allo stato solido, liquido e gassoso, almeno ad una stessa temperatura.

Riguardo a questa relazione osservo che e bensì vero che la costante di dielettricità per i gas e vapori è generalmente poco differente dall'unità, ma il calore molecolare a pressione costante è nel maggior numero dei casi diverso da 6,8, e può variare da 9,42 a 35,2 anche solo per quei gas e vapori di cui già si conosce il potere induttore.

Per i liquidi basta citare i seguenti composti di cui si confrontano i calori molecolari a 20°.

	C	Mc	$\frac{Mc}{6,8}$	D
A. metilico	0,6055	19,38	2,85	32,7
A. etilico	0,5951	27,37	4,02	26,5
A. propilico	0,5597	33,58	4,93	22,8
Benzene	0,3940	30,73	4,52	2,43
Toluene	0,4073	37,47	5,51	2,36

Si vede che la relazione di Runolfsson non si verifica nemmeno per i liquidi. Nè abbiamo alcuna ragione finora di modificare il peso molecolare dei composti, come vorrebbe l'autore, per adattarlo ai valori del potere induttore specifico dati dall'esperienza, in modo che ne risulti verificata la detta relazione, la quale d'altra parte non ha fondamento teorico.

Relazione Joubin. — Questa relazione, come si è veduto, si può scrivere sotto la forma $n - 1 = K\sqrt{\frac{M}{N}}$. Avendo però in questa nota dimostrato essere una espressione generale la seguente: $\frac{n^2-1}{n^2} = \gamma'\sqrt{\frac{M}{N}}$ ne verrebbe che affinchè anche la relazione Joubin fosse generale dovrebbe anche verificarsi l'altra $\frac{n+1}{n^2} = \text{cost.}$, il che non è possibile, quindi la relazione Joubin non può essere una relazione generale.

R. Università di Palermo. Maggio 1893.

Sugli acidi isoeugenolglicolico ed eugenolcinnamico; memoria di MICHELE DENOZZA.

(*Giunta il 24 aprile 1893*).

Io ho ottenuto l' acido isoeugenolglicolico partendo dall' acido eugenolglicolico, preparato col metodo di Saarbach (1), che, poi, non è che il metodo di Giacosa.

Gr. 5 di acido eugenolglicolico si sono mescolati ad una soluzione di gr. 5 di potassa caustica in gr. 15 di alcool assoluto : il tutto si è messo a reagire in apparecchio a ricadere ed a bagno d'olio per 24 ore a 100°. La massa si è sciolta completamente colorandosi in giallo. Svaporatosi in seguito a bagno maria l' eccesso di alcool, il prodotto rappresosi in massa è stato sciolto in acqua bollente e precipitato con acido cloridrico.

L' acido grezzo formatosi si presenta in piccoli mammelloni e mescolato a grande quantità dell'isomero eugenolglicolico. La separazione è alquanto impicciosa; ma per la proprietà di quest'ultimo, di essere fusibile sott' acqua, m' è riuscito di poterne fare una separazione all'ingrosso: la parte non fusibile e notevolmente più solubile nell' acqua sottoposta a molti frazionamenti, mi ha fornito un corpo con punto di fusione 116° costante nelle diverse frazioni ottenute.

L'acido isoeugenolglicolico si presenta in cristalli aggruppati a stella di lunghezza assai minore dell' isomero eugenolglicolico : la sua solubilità è notevolmente maggiore : e precisamente 1 parte di esso si scioglie in 172 di acqua, mentre dell' altro 1 parte si scioglie soltanto in 856.

Gr. 0,2465 di esso, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,1394 di H_2O e gr. 0,5849 di CO_2.

D'onde si calcola :

trovato %	calcolato %
C= 64,70	C= 64,86
H= 6,28	H= 6,30

(1) Saarbach, Jahresb. 1880, pag. 873.

Ne ho pure determinata la grandezza molecolare col metodo di Ostwald.

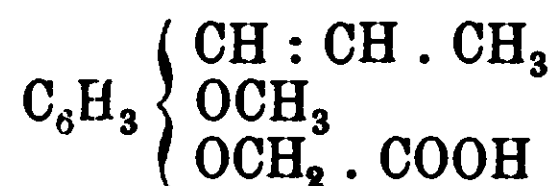
Sostanza adoperata	= gr.	1,3154	concentraz. = 3,42
Alcool assoluto	= »	38,3848	
Innalzamento del punto d'ebull.	=	0,18	
Costante dell'alcool	=	11,5	

d'onde si calcola il peso molecolare colla formola seguente :

$$Pm = \frac{\text{costante} \times \text{concentrazione}}{\text{innalzamento}} = 218,5 \ .$$

Il peso molecolare, quale si deduce dalla sua formola, è uguale a 222.

A conferma che l'acido da me ottenuto è realmente l'acido isoeugenolglicolico

$$C_6H_3 \begin{cases} CH : CH \,.\, CH_3 \\ OCH_3 \\ OCH_2 \,.\, COOH \end{cases}$$

io cercai di prepararlo con altro metodo; ossia per azione dell'acido monocloroacetico e soda caustica sull'isoeugenol, recentemente studiato da Tiemann ([1]). Questi ottenne dell'isoeugenol scaldando parti 12 $^1/_2$ di potassa caustica, 18 di alcool amilico e 5 di eugenol per 20 ore a 140°. Dopo di che, si elimina l'alcool colla corrente di vapore e si acidula con acido solforico.

L'isoeugenol formatosi vien separato a mezzo dell'imbuto a robinetto, lavato con soluzione diluita di carbonato sodico e poscia distillato.

Facendo reagire, adunque, l'isoeugenol così preparato con acido monocloroacetico e soda caustica, come ho quì detto, son riuscito ad avere lo stesso acido, già descritto, con punto di fusione 116°.

Sale di bario. $C_{24}H_{26}O_8Ba + 2H_2O$. — Questo sale è stato preparato facendo bollire con carbonato di bario precipitato, l' acido disciolto nell' acqua. Si filtrò a caldo e si cristallizzò dall' alcool

([1]) Tiemann, Berichte, pag. 2875, 1891.

acquoso. Il sale seccato all' aria, fino a costanza di peso ha dato i seguenti risultati :

I. gr. 1,1971 di sale, scaldati per parecchie ore a 100° e poi a 115° (a temperatura superiore si altera), hanno perduto di peso gr. 0,617.

II. gr. 1,1354 di sostanza anidra, calcinati con H_2SO_4, hanno dato gr. 0,4495 di $BaSO_4$.

D'onde si calcola :

	Acqua =	5,15 %
nel sale anidro	Bario =	23,27
„ „ idrato	Bario =	22,07

La teoria per il sale contenente $2H_2O$ richiede :

	Acqua =	5,85 %
	Bario =	22,27
nel sale anidro	Bario =	23,66

Etere metilico. $C_{13}H_{16}O_4$. — Esso fu preparato saturando con acido cloridrico secco l'acido isoeugenolglicolico sciolto nell' alcool metilico, mantenuto a bagno maria, e precipitando con acqua. In principio si presenta pastoso, ma con forte raffreddamento si solidifica. Venne ripetutamente lavato con acqua ed anche con soluzione diluita di carbonato sodico; cristallizzato dall' alcool metilico è di aspetto bianchissimo e fonde a 90°. Ben secco ha dato i seguenti risultati :

Gr. 0,2483 di esso, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,1477 di H_2O e gr. 0,5958 di CO_2.

D'onde si calcola :

trovato %		calcolato %	
C =	65,44	C =	66,10
H =	6,60	H =	6,78

L'acido eugenolglicolico, trattato nell' istesso modo, ha dato un prodotto sciropposo, che all'analisi dà cifre troppo basse per carbonio; però se ne può ottenere l'amide.

Amide dell' acido isoeugenolglicolico. $C_{12}H_{15}O_3N$. — Trattando l'e-

tere metilico dell'acido isoeugenolglicolico con ammoniaca concentrata e lasciando a contatto per qualche giorno, ho ottenuto una sostanza, che, cristallizzata dall'alcool acquoso e seccata, fonde a 213° ed all'analisi ha dato :

Gr. 0,1674 di sostanza diedero gr. 0,108 di H_2O e gr. 0,3980 di CO_2.

E perciò :

	trovato %		calcolato %
C =	64,83	C =	65,15
H =	7,16	H =	6,81

Acido nitroisoeugenolglicolico. $C_{12}H_{13}O_6N$. — L'acido ch'io ho ottenuto è una sostanza cristallina, fortemente colorata in rosso giallastro e fusibile a 105°. Da diversi saggi fatti con acido nitrico di concentrazione diversa, solo quello a 37° Bè ha dato buoni risultati. Il miglior modo per ottenerlo è quello di fare agire l'acido isoeugenolglicolico in soluzione acetica e fredda con acido nitrico a 37° Bè, ugualmente in soluzione acetica.

Lasciando stare a sè per 24 ore, senz' alcun riscaldamento, si deposita una polvere gialla, che non si riesce a cristallizzare in nessun solvente, trasformandosi dopo alquanto tempo in una resina.

L'analisi è stata fatta sul prodotto lavato e secco.

I. gr. 0,2608 di esso, diedero gr. 0,1153 di H_2O e gr. 0,5120 di CO_2.

II. gr. 0,4012 di esso, diedero cm³. 16 di N a 0° e 760 mm. di pressione

	trovato %		calcolato % 1 sol gruppo NO_2
C =	53,19	C =	53,93
H =	4,91	H =	4,86
N =	5,00	N =	5,26

Diisoeugenol.

In una delle preparazioni dell'isoeugenol col metodo di Tiemann, per un incidente sopravvenuto, si dovè acidulare il prodotto della reazione prima della distillazione con corrente di vapore. Nel distillare dopo, si formò un po' per volta nel fondo della storta una

massa bruna e densa, che, solidificatasi, e purificata con diverse cristallizzazioni dall'alcool acquoso, ha dato le seguenti cifre:

trovato %	calcolato %
C = 72,39	C = 73,17
H = 7,27	H = 7,32

Questo corpo che si presenta bianchissimo e ben cristallizzato fonde a 175°; esso è, evidentemente, il diisoeugenol, che Tiemann ottenne per primo, per azione del cloruro di acetile sull' isoeugenol, e che quì si deve esser formato per azione dell'acido sull'isoeugenol.

Il rendimento è rilevante, tanto che a me pare preferibile al metodo dato da Tiemann per ottenerlo; ossia per decomposizione del diacetdiisoeugenol con potassa alcoolica.

Sintesi dell'acido eugenolcinnamico.

Conformemente alle esperienze del Prof. Oglialoro sulla reazione Perkin, scaldando a bagno d'olio in apparecchio a ricadere a 160° e per sei ore, quantità equimolecolari di eugenolglicolato sodico secco ed aldeide benzoica, con una quantità di anidride acetica quadrupla dell' aldeide impiegata, io ho ottenuto l' acido eugenolcinnamico. Il prodotto della reazione venne ripetutamente trattato con acqua bollente, che estrasse l' acido che non aveva reagito; ed il residuo, trasformato in sale sodico, fu decomposto con acido cloridrico.

Per raffreddamento si ebbe una massa densa e vischiosa, fortemente colorata in giallo, che agitata con etere gli cedette, oltre l' aldeide, che non aveva reagito, alquanto resina formatasi nella reazione.

Il nuovo acido fu purificato parecchie volte dall'alcool acquoso, e, poichè presentavasi sempro colorato in giallo, fu trasformato in sale baritico, favorendo la soluzione con poco alcool, e precipitato l' acido. Nonostante questi diversi trattamenti si purificava difficilmente da una resina che l'inquinava.

E, tenuto conto della poco solubilità del sale sodico, ho modificato il metodo nel modo seguente, ottenendo così un acido abbastanza puro ed un rendimento maggiore.

Il prodotto della reazione con aldeide benzoica ed anidride acetica è stato direttamente trasformato in sale sodico; e questo lavato ripetutamente con acqua bollente e poi seccato e purificato dalla sostanza bruna estraendolo con etere in apparecchio di Soxlhet. Il sale così purificato si riscaldò con acido solforico diluito.

Esso cristallizza in grossi prismi triclini, fusibili a 142°, è leggermente colorato in giallo, poco solubile nella benzina a freddo, abbastanza a caldo, insolubile nell'acqua e nell'acido acetico.

I. gr. 0,2111 di acido eugenolcinnamico, bruciati con ossido di rame, diedero gr. 0,1078 di H_2O e gr. 0,5644 di CO_2.

II. gr. 0,4797 di esso, diedero gr. 0,2477 di H_2O e gr. 1,2597 di CO_2.

III. gr. 0,3522 di esso, diedero gr. 0,1872 di H_2O e gr. 0,9457 di CO_2.

IV. gr. 0,5103 di esso, diedero gr. 0,2683 di H_2O e gr. 1,3716 di CO_2.

Le prime due combustioni furono fatte sull'acido ottenuto dal sale baritico; le due ultime su quello ottenuto modificando il primo metodo di purificazione.

	I.	II.	III.	IV.
C =	72,88	73,15	73,23	73,45 %
H =	5,67	5,86	5,96	5,84

La teoria per la formola $C_6H_3\begin{cases} C_3H_5 \\ OCH_3 \\ OC\,.\,COOH \\ \;\| \\ CH\,.\,C_6H_5 \end{cases} = C_{19}H_{18}O_4$ richiede

C = 73,55 %
H = 5,81

Sale sodico. $C_{19}H_{17}O_4Na$. — Il sale sodico fu preparato trattando a bagno maria l'acido con carbonato sodico in soluzione. Il prodotto fu cristallizzato dall'alcool acquoso ed asciugato all'aria. Cristallizza senz'acqua di cristallizzazione; è pochissimo solubile nell'acqua: 1 parte in 182.

Gr. 0,6969 di sale, calcinati con H_2SO_4, diedero gr. 0,1459 di Na_2SO_4.

E quindi calcolando per cento si ha:

Na trovato	Na calcolato
6,91 %	6,92 %

Sale di bario. $(C_{19}H_{17}O_4)_2Ba + {}^1/_2 H_2O$. — Questo sale venne preparato sciogliendo l'acido nell'alcool diluito, ed addizionando di idrato baritico. L'eccesso di base fu precipitata per mezzo di CO_2. Venne cristalllzzato dall' alcool acquoso ed asciugato all' aria fino a costanza di peso; mantenuto in seguito su $CaCl_2$ non perdette acqua, ed all'analisi ha dato i seguenti risultati:

Acqua	= 1,48 %
nel sale anidro Bario	= 17,81
„ „ idrato Bario	= 17,50

La teoria, per il sale contenente una mezza molecola di acqua, richiede:

Acqua	= 1,48 %
nel sale anidro Bario	= 18,14
„ „ idrato Bario	= 17,93
Acqua calcolata per una molecola	= 2,32
Bario	= 17,72

Sale di argento. $C_{19}H_{17}O_4Ag$. — Questo sale fu ottenuto precipitando il sale ammonico, ch'è alquanto solubile a caldo, con $AgNO_3$. Raccolto alla pompa, e seccato nel vuoto sull' acido solforico, ha dato:

Gr. 0,7835 di sale, calcinati, lasciarono un residuo di argento di gr. 0,2016.

Calcolando per cento si ha:

Ag trovato	Ag calcolato
25,73 %	25,84 %

Del solfuro manganoso;

nota di U. ANTONY e P. DONNINI.

(*Giunta il 5 maggio 1893*).

Già dal 1889 uno di noi cominciò lo studio delle combinazioni solforate che si ottengono nel processo analitico per via umida e successivamente ha riferito sui solfuri di piombo, di bismuto, di rame, di antimonio, d'oro [1], poi sul solfuro aurico [2] e da ultimo sulle combinazioni solforate dell'iridio [3]; ora abbiamo intrapreso lo studio del solfuro manganoso e quì ne riferiamo.

È noto come per azione d'idrogeno solforato, o di solfuro ammonico, sopra soluzioni ammoniacali di sali ammonico-manganosi e cioè nelle condizioni dei più comuni processi analitici, si ottenga un precipitato color rosa di solfuro manganoso; ed è noto altresì come in certe condizioni speciali detto solfuro possa passare ad una modificazione verde. Questa trasformazione è assai ovvia e anche in questo Laboratorio di Chimica generale più volte abbiamo potuto constatarla, specialmente da che fu adottata la pratica di conservare i precipitati ottenuti coi reattivi generali, sommersi sott' acqua contenente qualche po' del reattivo generale stesso, quando per ragione di tempo se ne debba rimettere l' esame e giorni successivi. È accaduto più volte di trovare ridotto ad una polvere verde, il solfuro manganoso rosa ottenuto precedentemente.

Lo studio della composizione di queste due modificazioni del solfuro manganoso, e delle cause di questa trasformazione, ha occupato già da tempo i chimici i quali son giunti ai resultati che brevemente riassumiamo:

Berzelius [4] ricorda che il precipitato rosa ottenuto per azione di idrogeno solforato sull' acetato manganoso, o di un solfidrato sopra un sale manganoso, fu considerato come un solfidrato d'ossido manganoso e aggiunge: — " ma secondo l' opinione che ab-" biamo adottato relativamente ai rapporti del solfuro idrico e

(1) Gazz. chim. 1889, X, 545.
(2) Ib. 1890, X, 601; 1891, VIII, 209.
(3) Ib. 1893, II, 184-190.
(4) Berzelius, Traité de chimie. Bruxelles 1838, I, 523.

" degli idracidi in generale, con le basi, è più probabile che sia " un solfuro manganoso contenente dell'acqua combinata ". — Accenna anche che questo precipitato lavato, seccato e scaldato in un apparecchio a distillazione, svolge acqua e diviene verde.

Muck [1] ottiene il solfuro rosa al quale assegna la formola MnS, per azione di solfuro ammonico sopra una soluzione ammoniacale bollente di ossalato sodico- (o potassico) manganoso, mentre ottiene il solfuro verde se opera coll'ossalato ammonico-manganoso. Nota che il solfuro rosa può passare a verde quando venga scaldato e rileva che il solfuro verde deve essere un ossisolfuro anzichè il solfuro MnS, perchè scaldando il solfuro rosa in corrente di anidride carbonica o d'idrogeno si producono vapori di solfo. Fa notare inoltre [2] che il solfuro ammonico trasforma in verde il solfuro rosa. Oltre alla differenza di composizione da lui ammessa, rileva anche [3] che il solfuro rosa osservato al microscopio è amorfo, mentre quello verde è costituito da piccole tavole quadrangolari.

De-Clermont e Guiot [4] osservano che: — " scaldando a 250° " e anche a 305° in tubo chiuso il folfuro rosa in presenza di " una grande quantità di acqua non subisce alcuna trasformazione, " ma a 305° in presenza di una piccola quantità di acqua si ha " produzione di solfuro verde: se si scalda a 250° in tubo chiuso " il solfuro rosa secco non subisce alcuna alterazione ". — Ottengono pure e rapidamente produzione di solfuro verde scaldando alla temperatura che può produrre una lampada Bunsen il solfuro rosa in una corrente di ammoniaca o di anidride carbonica. Circa poi alla composizione di questi solfuri ritengono che il solfuro rosa è idrato perchè scaldato a 105° in corrente d'idrogeno e poi fortemente in corrente d'idrogeno solforato, perde circa il 9 % del suo peso, mentre il solfuro verde nelle stesse condizioni non subisce alcuna diminuzione di peso; e concordano essi pure con Muck che il solfuro rosa è amorfo, mentre il verde è cristallizzato.

Anche Classen [5] ritiene anidro il solfuro verde e appunto per ciò consiglia di precipitare il manganese allo stato di solfuro sotto

(1) Bullétin de la Soc. chim. 1870, XV, 136.
(2) Bull. Soc. chim. 1870, XIII, 423.
(3) " 136.
(4) " 1877, XXVII, 353.
(5) Zeitschrift An. Chem. 1877, XIV, 319.

questa modificazione nelle determinazioni quantitative, ritiene idrato quello rosa e Fresenius pure nel suo trattato di chimica analitica esprime la stessa opinione.

Ecco ora le esperienze che noi abbiamo iniziato relativamente a questa questione.

Solfuro rosa.

Per realizzare le condizioni stesse nelle quali, nei processi analitici più in uso, si ottiene precipitato il solfuro manganoso, abbiamo fatto agire l'idrogeno solforato sopra una soluzione ammoniacale molto diluita di cloruro ammonico-manganoso. Per impedire la formazione d' idrato-ossido manganico per azione dell' ossigeno dell'aria sulla soluzione ammoniacale del sale manganoso, abbiamo preparata questa soluzione in un pallone precedentemente ripieno di azoto puro e quivi l'abbiamo saturata d'idrogeno solforato alla temperatura ambiente. In queste condizioni abbiamo ottenuto il solfuro manganoso rosa che si è lavato per decantazione con acqua satura d' idrogeno solforato fino ad esaurimento di cloruri. Poi abbiamo raccolto il precipitato su di un filtro entro una campana costantemente ripiena d'idrogeno solforato, sempre per premunirci contro una possibile ossidazione, e quando l'acqua fu tutta scolata via, abbiamo compresso prestamente il solfuro fra carta da filtro e, introdottolo in un tubo ad U a robinetti, già ripieno d'anidride carbonica, lo abbiamo seccato in corrente di questo gas scaldando a 70^0 fino a peso costante. Il tubo ad U era posto in comunicazione con una boccia di lavaggio contenente una soluzione diluita di nitrato d'argento (al 14 $^0/_{00}$) per potere apprezzare se durante l'essiccazione si svolgesse idrogeno solforato, dipendentemente dalla scomposizione di un solfidrato e, nel caso, valutarlo; ma questa precauzione fu inutile perchè non avvertimmo svolgimento di questo gas.

Quando il solfuro fu ben secco lo abbiamo trattato con solfuro di carbonio in apparecchio a spostamento per toglierne lo solfo libero che eventualmente poteva esservi frammisto e, infatti, il solfuro di carbonio con l'evaporazione lasciò un residuo non indifferente di solfo.

Il solfuro manganoso, così ottenuto, si presenta sotto forma di

una polvere rossastra che esaminata al microscopio con forte ingradimento, non si rivela amorfa come ritennero Muck e De-Clermont e Guiot, ma sibbene costituita da minuti cristalli trasparenti.

La sua composizione fu determinata col metodo di analisi dei solfuri già altra volta da uno di noi proposto [1] e si ebbe:

		trovato %	calcolato per MnS
Manganese	(Mn=54,8)	63,18	63,20
Solfo	(S =31,9)	36,80	36,79

Il solfuro manganoso rosa corrisponde quindi alla composizione MnS, è perfettamente anidro e cristallizzato.

Abbiamo tentato anche di determinarne il peso specifico col metodo della boccetta; ma questa determinazione non è scevra di difficoltà dipendentemente dal fatto che la parte più minuta della polvere costituente esso solfuro, non è bagnata facilmente dall'acqua ma vi galleggia e si solleva lungo le pareti della boccetta impedendo l'esattezza dell'operazione. In una seconda esperienza abbiamo procurato di ovviare a questo inconveniente levigando dapprima la massa con acqua. Abbiamo trovato pel peso specifico del solfuro rosa:

a) operando sulla polvere tal quale P. sfo. = 3,25 a 17°
b) „ „ „ levigata „ „ = 3,55 „ „

(acqua distillata a 17° = 1).

Solfuro verde.

Abbiamo preparato il solfuro verde in due modi per via umida, cioè, e per via secca.

a) *Per via umida.* — Preparato del solfuro rosa nel modo ora descritto, dopo averlo accuratamente lavato vi abbiamo aggiunto del solfidrato ammonico di recente preparazione e quindi abbiamo lasciato a sè per varii giorni agitando frequentemente. Il precipitato rosa si è a poco a poco colorato in verde scuro e dopo circa 9 giorni era uniformemente e totalmente trasformato nella modificazione verde. Allora lo abbiamo lavato e seccato nel modo

[1] Gazz. chim. 1889, X, 545.

operato pel solfuro rosa. La massa verde scura così ottenuta l'abbiamo trattata con solfuro di carbonio che ne ha asportato dello solfo libero in quantità non indifferente; poi l'abbiamo analizzato nel solito modo. Si ebbe :

	trovato %	calcolato per MnS
Manganese	63,16	63,20
Solfo	36,77	36,79

Esaminato al microscopio esso pure si presenta manifestamente costituito da minuti cristalli trasparenti.

Giova quì notare che il solfuro verde si può, per via umida, ottenere direttamente senza passare pel solfuro rosa, non solo operando come consigliano Muck e Classen ma anche facendo agire idrogeno solforato sopra una soluzione ammoniacale molto diluita di cloruro ammonico-manganoso, alla temperatura di 0°. In queste condizioni, infatti, abbiamo constatata l'immediata formazione di solfuro verve.

b) Per via secca.—Abbiamo ottenuto il solfuro verde scaldando in corrente d'anidride carbonica il solfuro rosa, nelle stesse condizioni cioè, nello quali De-Clermont e Guiot ottennero tale trasformazione. Ecco come abbiamo operato :

Raccolta una quantità pesata di solfuro rosa (precedentemente lavato, seccato e trattato con solfuro di carbonio) entro una navicella di porcellana tarata, abbiamo introdotta questa in un grosso tubo di vetro collocato entro un cilindro del fornello a canne Erlenmeyer.

La lunghezza del tubo di vetro era tale che ci permetteva di estrarre la porzione in cui era la navicella col solfuro per invigilarne di tanto in tanto il comportamento al calore. Nel cilindro della stufa adiacente a quello in cui trovavasi la navicella introducemmo un altro tubo di vetro uguale al primo con entro un termometro a mercurio. Facendo passare sul solfuro una lenta corrente di anidride carbonica, innalzammo gradatamente la temperatura osservando di tanto in tanto la navicella ed il termometro. A 290° il solfuro era sempre inalterato. A tal punto non potendo più valerci del termometro a mercurio lo togliemmo e mettemmo al suo posto tre cannelli di vetro contenenti rispettiva-

mente un cilindretto di cadmio, uno di piombo, uno di zinco, per poter così apprezzare la temperatura dal momento di fusione di uno di questi metalli. Poco dopo e quando la temperatura non era ancora salita a quella di fusione del cadmio (320° circa) osservammo che il solfuro rosa era divenuto giallo-verdastro. Allora mantenemmo costante la temperatura per circa una mezz' ora e man mano la massa prese un colore verde cupo, senza che mai avessimo a notare eliminazione di solfo. Da ultimo la massa lasciata raffreddare in corrente di anidride carbonica si colorò in verde-chiaro.

Tutto quindi procedette come già avevano osservato De-Clermont e Guiot, solo che nelle nostre condizioni di esperimento abbiamo potuto determinare, almeno con approssimazione, la temperatura alla quale il solfuro rosa passa a verde e che, come abbiamo detto, è fra 300 e 320°. Inoltre abbiamo sperimentato nel modo ora descritto; prima per metterci nelle identiche condizioni di esperimento di De-Clermont e Guiot, poi per facilitare l'eliminazione dello solfo qualora se ne fosse posto in libertà; ma la corrente di anidride carbonica o di altro gas, non è necessaria come accennano De-Clermont e Guiot; infatti avendo scaldato a tubo chiuso fra 300° e 320° il solfuro rosa da solo, abbiamo avuto pure passaggio alla modificazione verde.

Pesata la navicella col solfuro verde così ottenuto non abbiamo potuto constatare che una leggerissima diminuzione in peso e precisamente del 0,21 %. Nella supposizione che si potesse esser liberato dello solfo, senza essersi eliminato abbiamo trattato il solfuro verde con solfuro di carbonio il quale non disciolse traccia di solfo.

Tutto ciò ci conduce a ritenere che il solfuro verde ha l'identica composizione del solfuro rosa da cui proviene. Ciò è confermato anche dall'analisi diretta di questo solfuro da cui si ebbe:

	trovato %	calcolato per MnS
Manganese	63,17	63,20
Solfo	36,76	36,79

Esaminato al microscopio si manifestò costituito da minuti cristalli relativamente, però, più piccoli di quelli osservati nel solfuro rosa e nel solfuro verde ottenuto per via umida.

Riscaldando il solfuro verde fuor del contatto dell'aria entro tubo di vetro, non subisce più nessuna alterazione e rimane immutato anche alla temperatura di rammollimento del vetro.

Il peso specifico di questo solfuro determinato nel modo stesso che pel solfuro rosa, ci è resultato :

3,74 per la polvere tal quale
3,63 per la polvere levigata con acqua

(acqua a 17⁰ = 0).

Da queste esperienze concluderemo dapprima che il porsi in libertà di solfo osservato da Muck scaldando il solfuro rosa, e che lo condusse a ritenere il solfuro verde un ossisolfuro, evidentemente era dovuto, a solfo libero frammisto al precipitato. Infatti nelle nostre esperienze avendo avuto sempre cura di lavare con solfuro di carbonio i solfuri comunque ottenuti, non abbiamo mai riscontrato eliminazione di solfo. La causa poi che determina la deposizione di solfo libero può risiedere in ciò che ad onta di tutte le precauzioni adottate, piccola parte del sale manganoso può, per azione dell'ossigeno dell'aria, passare a sale manganico che riducendosi per azione d'idrogeno solforato ne separa lo solfo. Non resulta quindi confermata l'ipotesi di Muck per la quale il solfuro verde sarebbe un ossisolfuro.

Relativamente poi alla supposizione, comunemente adottata, che il solfuro verde sia anidro e idrato quello rosa e che Berzelius prima, poi De-Clermont e Guiot formularono basandosi sull'eliminazione di acqua osservata durante il riscaldamento del solfuro rosa, essa ebbe origine dalle condizioni d'esperimento adottate dagli osservatori; infatti noi avendo avuto cura di seccare fino a peso costante in corrente d'anidride carbonica a 70⁰, il solfuro rosa ottenuto per via umida, non abbiamo poi rilevato nessuna eliminazione d'acqua nel successivo riscaldamento, nè perdita di peso per l'avvenuta trasformazione in solfuro verde. Non si può quindi parlare di solfuro anidro o di solfuro idrato per spiegare i due diversi aspetti sotto i quali si presenta il solfuro manganoso.

Concluderemo quindi da ultimo:

1⁰ Che non si può far differenza fra il solfuro manganoso rosa

è quello verde, comunque ottenuto, perciò che si riferisce alla composizione la quale deve rappresentarsi con la notazione MnS per l'un solfuro e per l'altro.

2° Che ambedue questi solfuri si presentano manifestamente cristallizzati, sebbene non possiamo pronunciarsi sulle formo cristalline loro.

3° Che il solfuro rosa si converte in solfuro verde direttamente scaldando alla temperatura di 300-320°.

4° Che sotto l'azione del riscaldamento nè il solfuro rosa nè il solfuro verde perdono solfo e nemmeno ne perde il solfuro verde scaldato a temperatura più elevata di quella necessaria alla sua produzione.

5° Che soltanto riferendosi al peso specifico loro, possiamo trovare una differenza fra il solfuro rosa ed il verde, infatti per quanto i numeri che resultano dalle nostre determinazioni, non possano, per le ragioni a suo luogo esposte, accettarsi come sufficientemente esatte, pure si può rilevare da essi che il solfuro manganoso verde possiede un peso specifico più elevato di quello del solfuro rosa.

Pisa. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Osservazione sulla memoria del dott. Ed. Buchner « sull'acido 3-5-dicarbopirrazolico »;

di G. MARCHETTI.

(*Giunta il 5 maggio 1893*).

Nel secondo fascicolo degli Annalen der Chemio di quest'anno [1] il Dott. Ed. Buchner ha pubblicato una nota sull'acido 3-5-dicarbopirrazolico, che egli ottenne per azione dell' etere diazoacetico sull'etere α-β-dibromopropionico. Lo stesso acido ottenne per ossidazione dell' acido 3-5-pirrazolindicarbonico. Entrambi gli acidi fondono decomponendosi, alla temperatura di 287-290°, e quello

[1] Liebig's Ann. 273, pag. 246.

preparato dall'etere α-β-dibromopropionico dà un sale baritico, che cristallizza con quattro molecole di acqua di cristallizzazione. In una nota in fondo alla memoria, pubblicata col signor A. Papendieck, egli fa osservare che io l'anno passato ho descritto un acido 3-5-dicarbopirrazolico, ottenuto per ossidazione del 3-5-dimetilpirrazolo, fusibile a 180° ed il di cui sale baritico contiene una sola molecola d' acqua di cristallizzazione. Conclude quindi che il mio non è l'acido 3-5-pirrazoldicarbonico ed accenna ad una probabile trasposizione dei metili nella idrogenazione dell'1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo, non potendosi ammettere nello stato attuale delle nostre cognizioni una isomeria geometrica.

Riguardo il punto di fusione dell' acido, che nella mia nota [1] è dato a 180° poteva rilevarsi da quanto è detto più sotto darsi semplicemente ad un errore di stampa. Difatti sta scritto: " fonde " a 180° e perdendo anidride carbonica si trasforma in pirrazolo " e più sotto :

" Se si riscalda in palloncino da distillazione l'acido dicarbopir- " razolico alla temperatura di fusione in bagno di lega, avendo " l' avvertenza di mantenere la temperatura del bagno a circa " 280°.... ".

Ho voluto, possedendo ancora un piccolo campione dell' acido, determinare di nuovo il punto di fusione ed ho osservato, che la piccola differenza notata per il punto di fusione tra il mio acido (a 280°) e quello del Buchner (a 287-290°) è dovuta a ciò, che egli dà la temperatura corretta per la colonna sporgente di mercurio. Di fatti il punto di fusione preso con termometro ordinario di cui la colonna di mercurio era quasi tutta emersa, fu di 280°, mentre con termometro a camera intermedia di cui la colonna di mercurio era quasi tutta immersa fu di 286°.

La differenza poi nel numero delle molecole d'acqua di cristallizzazione del sale baritico, dipende dal modo di preparare il sale. Se si precipita a caldo, si ha con una molecola d' acqua, invece precipitandolo a freddo o cristallizzandolo, come ha fatto Buchner, si ottiene con quattro molecole d'acqua di cristallizzazione. Difatti:

Gr. 0,3372 di sale baritico, ottenuto per precipitazione del sale ammonico con cloruro di bario a freddo, hanno perduto per riscaldamento a 180° gr. 0,0678 di acqua.

(1) Rend. Acc. Lincei vol. I, pag. 356, 1892.

Per cui in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^3H(CO^2)^2BaN^2H . 4H^2O$
B^2O	20,04	19,83

D'altra parte ho disciolto una porzione del sale a caldo in acqua acidulata leggermente con acido cloridrico e mentre il liquido era in ebollizione, ho saturato, con ammoniaca. Si è formato un precipitato pesante, di aspetto diverso dal primo. Ho seccato il precipitato all'aria nelle identiche condizioni dell'altro, e determinata l'acqua.

Gr. 0,2329 di questo sale, riscaldato a 180° hanno perduto gr. 0,0144 di H^2O.

Per cui in 100 parti :

	trovato	calcolato per $C^3H(CO^2)^2BaN^2H . H^2O$
H^2O	6,18	5,82

Resta quindi dimostrato che non vi è nessuna differenza tra l'acido descritto da Buchner ed il mio.

Intorno ad un chetone derivante dall' etere diidrocollidindicarbonico;

nota di FELICE GARELLI.

(Giunta il 5 maggio 1893).

L' etere diidrocollidindicarbonico ottenuto da Hantzsch [1] per condensazione dell'etere acetacetico con l'aldeide ammoniaca, trattato con acido cloridrico acquoso in tubi chiusi a 120° dà luogo oltre alla diidrocollidina ed altri prodotti basici non ancora bene studiati, ad un composto avente la formola $C_8H_{12}O$, che si comporta come un chetone. Avendo dovuto sul principio di quest'anno preparare mediante tale reazione una certa quantità di diidrocol-

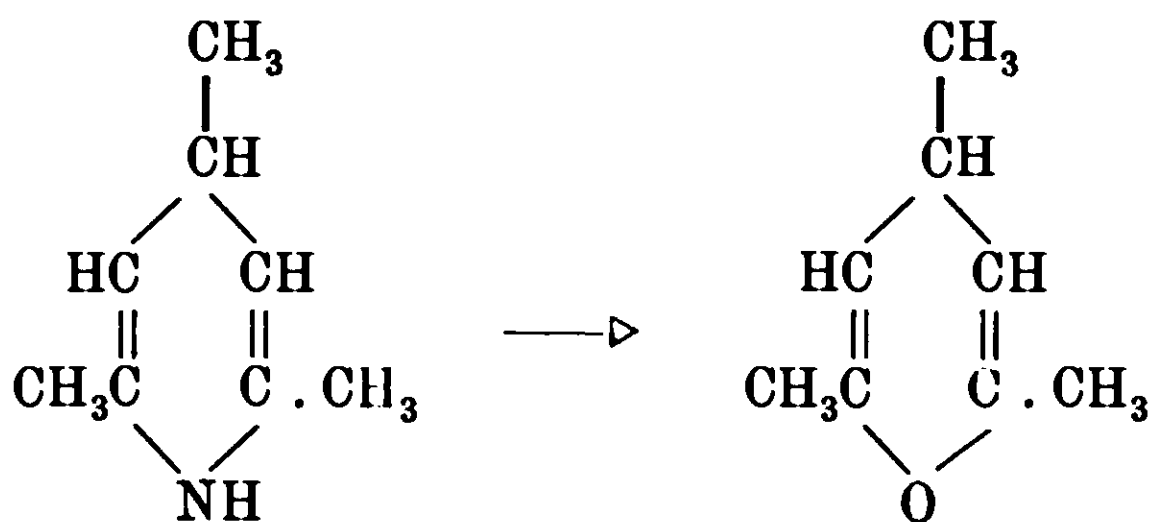
[1] Liebig's Annalen, **215**, 48.

lidina per incarico avutone dal Prof. Ciamician, ho creduto non inutile istituire alcune esperienze su questo composto chetonico nell'intento di contribuire in qualche modo alla conoscenza di tale corpo, del quale è ancora ignota la costituzione. Benchè le mie esperienze siano ancora incomplete, tuttavia stimo conveniente renderle note, perchè ora altre occupazioni mi impediscono di continuarle.

Lo sdoppiamento dell' etere di Hantzsch venne eseguito riscaldandolo in tubo chiuso a 120^0 per quattro ore circa a porzioni di 8 grammi per volta con una mescolanza di 8 cmc. di acido cloridrico al 25 per cento con 10 cmc. di acqua. La separazione dei prodotti di scomposizione non azotati, i quali costituiscono un olio rossastro galleggiante sul liquido acquoso acido, dai prodotti basici, fu fatta mediante distillazione in corrente di vapore acqueo. Il chetone fu poscia estratto con etere, seccato e distillato frazionatamente. Vennero raccolte le porzioni, che passano tra 208 e 210^0.

Secondo Hantzsch il prodotto raccolto fra questi due gradi è una mescolanza dei due composti $C_8H_{12}O$ e $C_8H_{14}O_2$, differenti fra di loro per una molecola di acqua. L' autore è indotto a questa supposizione tanto dai risultati analitici, quanto dal fatto, che mediante un ulteriore riscaldamento del prodotto con acqua o acido cloridrico diluito in tubi chiusi, si riesce a trasformare tutto l'olio in un unico corpo, che bolle a 208^0 e che dà all' analisi numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola $C_8H_{12}O$.

L' ipotesi più semplice che si offrì al Hantzsch per definire la costituzione di tale composto, fu quella ch' esso si fosse formato dalla base iminica (diidrocollidina) per sostituzione dell' ossigeno al gruppo iminico [1].

```
         CH3                          CH3
          |                            |
          CH                           CH
         /  \                         /  \
       HC    CH                     HC    CH
       ||    ||        ——▷          ||    ||
    CH3C     C.CH3               CH3C     C.CH3
         \  /                         \  /
          NH                           O
```

[1] Berichte, XVIII, 2582.

Ma la natura chetonica del composto in questione constatata dapprima dal comportamento suo con i bisolfiti alcalini, poi da quello con la fenilidrazina e l'idrossilammina, resero inammissibile tale costituzione. Epperò Haotzsch suppone, che il corpo corrispondente alla formola sopra data si formi effettivamente, ma poi si cambi, per azione dell'acido cloridrico, in un composto isomero a forma chetonica, in modo analogo a quello con cui avviene la trasformazione dell'ossido di etilene in aldeide acetica. L'autore però non dà la formola di costituzione del chetone, che così si verrebbe a formare; d'altra parte la trasformazione da lui invocata non essendo agevole a comprendersi, nè essendo convalidata da alcun fatto sperimentale, la costituzione del composto $C_8H_{12}O$ è ancora completamente ignota.

Io sperai dapprima di contribuire alla risoluzione del problema con l'assoggettare l'ossima del chetone $C_8H_{12}O$ a quelle reazioni colle quali comunemente si effettua la trasformazione delle ossime in amidi o nitrili. L'ossima fu preparata per azione dell'idrossilammina in presenza di carbonato sodico, sulla soluzione alcoolica del chetone, riscaldando parecchie ore a b. m. in apparecchio a ricadere.

Venne purificata distillandola in corrente di vapore acqueo, col quale mezzo si riesce a separarla da quella parte di olio, che non essendo chetone non reagisce con l'idrossilammina. Fonde a 76°, punto di fusione già assegnatole da Hantzsch, si scioglie, benchè lentamente e con difficoltà, nella potassa caustica; benissimo nell'anidride acetica e nel cloruro di acetile. I tentativi eseguiti nell'intento sopra accennato rimasero infruttuosi.

Il chetone $C_8H_{12}O$ si ossida con grande facilità. Scolora rapidamente a freddo, una soluzione diluita alcalina di permanganato e tra i prodotti di ossidazione non constatai che acido acetico.

È noto dalle ricerche di Claisen e Claparède [1], di Claisen e Stilos [2], Claisen e L. Fischer [3], che l'acetone, l'acetofenone ed altri chetoni si condensano facilmente per diverse vie con l'aldeide benzoica e con l'etere formico. Ho voluto constatare se sotto

(1) Ber. XIV, 350, 2460.
(2) id. XXI, 1144.
(3) id. XXI, 1135.

questo punto di vista il corpo $C_8H_{12}O$ si comportasse in modo analogo ai chetoni sopra menzionati. La condensazione avviene di fatto molto facilmente con una molecola di aldeide benzoica operando nel modo, che descrivo dettagliatamente.

Condensazione del composto $C_8H_{12}O$ *con l'aldeide benzoica.*

Sciogliendo in poco alcool quantità equimolecolari del chetone di Hantzsch e di aldeide benzoica, aggiungendo a tale soluzione una traccia di etilato sodico, si vede tosto il liquido assumere un colore verdastro. Lasciandolo a sè diventa gradatamente violaceo, rosso e finalmente assume tinta rosso-bruna. Dopo 24 ore distillando l'alcool, riprendendo con acqua, od anche soltanto aggiungendo acqua in quantità sufficiente si separa un olio, che si rapprende presto in massa bruna pastosa. La solidificazione avviene più rapidamente acidificando il liquido.

La condensazione si può fare anche in soluzione acquosa alcalina diluita: ed anzi procedendo nel mòdo che ora descrivo, ho ottenuto un miglior rendimento ed un prodotto meno impuro.

5 grammi di chetone e 4 grammi di benzaldeide furono sospesi in poco più di mezzo litro di acqua racchiusa in bottiglia a tappo smerigliato. Vi si aggiunsero circa 100 cc. di soluzione di potassa caustica al 10 per cento, e si agitò il tutto vivamente ad intervalli. Il liquido va mano mano intorbidandosi: si colora prima in giallo, poi in rossastro e lentamente si va deponendo una sostanza in polvere ed in squamette di color nocciola. Dopo tre giorni la reazione è compiuta. Si separa il prodotto filtrando. Il liquido alcalino acidificato depone ancora una piccola quantità di prodotto maggiormente colorato ed impuro.

Il composto così ottenuto manda ancora odore di mandorle amare, è insolubile nell'acqua, ma solubile in tutti i comuni solventi. Lo si purifica facendolo bollire con poco etere petrolico, il quale asporta completamente il prodotfo di condensazione e lascia indietro una materia bruna e molle, che manda forte odore di benzaldeide. Cristallizzandolo ancora parecchie volte dall' etere petrolico, dal qualo si depone in bellissime rosette, il composto va man mano perdendo colore ed in fine non conserva più che una lieve tinta paglierina. Fonde a 99°.

I risultati dell'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola:

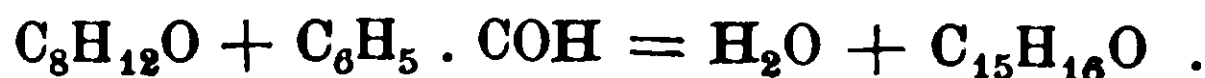
$$C_{15}H_{16}O \ .$$

Gr. 0,1540 di sostanza diedero gr. 0,4813 di CO_2 e gr. 0,1065 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{15}H_{16}O$
C	85,23	84,91
H	7,68	7,54

La condensazione è quindi avvenuta tra una molecola di benzaldeide ed una molecola del composto $C_8H_{12}O$ secondo la seguente equazione :

$$C_8H_{12}O + C_6H_5 . COH = H_2O + C_{15}H_{16}O \ .$$

Il corpo così ottenuto contiene ancora un carbonile chetonico; esso si combina infatti tanto con l' idrossilammina, che la fenilidrazina.

L' *ossima* si prepara riscaldando a b. m. in apparecchio a ricadere il prodotto di condensazione sciolto in alcool con un eccesso di cloridrato di idrossilammina, al quale si unisce tanto carbonato sodico quanto è necessario per mettere in libertà la base. Dopo alcune ore di riscaldamento distillando l' alcool ed aggiungendo acqua al residuo, si separa una massa bianca, solida, che si filtra e si lava accusatamente. Per purificarla la si cristallizza da una mescolanza di benzolo ed etere petrolico. È assai solubile nell'alcool, etere, benzolo, etere acetico, poco solubile invece nell'etere di petrolio. Quando è pura fonde a 133-134^0.

I risultati analitici concordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{15}H_{17}NO \ .$$

I. gr. 0,1135 di sostanza fornirono gr. 0,3303 di CO_2 e gr. 0,0822 di H_2O.

II. gr. 0,2050 di sostanza svolsero 11,4 cmc. di azoto , misurati a 10^0 e 753 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_{15}H_{17}NO$
	I.	II.	
C	79,36	—	79,29
H	8,02	—	7,48
N	—	6,60	6,25

Il comportamento di tale sostanza è però diverso da quello di un' ossima. Di fatto essa è insolubile negli alcali caustici e non riuscii ad ottenerne un acetato. Si scioglie facilmente nell'anidride acetica, ma da essa cristallizza inalterata. Essa ricorda perciò i composti ottenuti non è molto da Stockhammer e Gattermann [1] per azione dell' idrossilammina sui chetoni formatisi dalla condensazione del cloruro di cinnamile e di altri cloruri di simili radicali acidi, col fenetol, l'anisol e l'etere α-naftilico. È quindi probabile, che anche l'ossima da me preparata abbia una costituzione analoga a quella che i nominati autori attribuiscono ai composti ossimici da essi ottenuti.

L'*idrazone* si prepara aggiungendo alla soluzione alcoolica od acetica del prodotto di condensazione una soluzione acquosa di cloridrato di fenilidrazina e scaldando leggermente. Si forma tosto un abbondante precipitato fioccoso di color giallo intenso. Per purificarlo bisogna cristallizzarlo dapprima due volte dall' alcool diluito, poi da una mescolanza di etere petrolico ed etere acetico. Quando è puro si presenta in piccoli aghi gialli, che fondono a 180°. Una determinazione di azoto diede il seguente risultato, che s'accorda colla formola :

$$C_{15}H_{16} = N . NHC_6H_5 .$$

Gr. 0,1561 di sostanza svolsero 12,4 cmc. di azoto misurati a 12° e 760 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{22}N_2$
N	9,54	9,27

Per ultimo ho tentato di ossidare col permanganato il prodotto

(1) Ber. XXV, 3535.

di condensazione. L'ossidazione avviene già a freddo con gran facilità impiegando una soluzione diluita (al 2 per cento) leggermente alcalina di permanganato. Si sviluppa subito l' odore dell' aldeide benzoica, che poi scompare.

Il liquido filtrato e concentrato si intorbidò lievemente quando venne reso acido, o sbattuto con etere cedette a questo acido benzoico unito a piccola quantità di acido acetico.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Aprile 1893.

Sintesi di mercaptotiazoli;

nota di A. MIOLATI.

(*Giunta il 20 maggio 1893*).

```
HC——S
||  |
HC  CH
  \ //
   N
```

I derivati del tiazolo (formula sopra) sono stati finora ottenuti per due vie diverse, o per trasposizione molecolare dei solfocianchetoni ([1]) o per condensazione delle aldeidi e dei chetoni α-alogenati colle tioammidi ([2]) e colle solfouree ([3]).

```
X—C——S
  ||  |
Y—C   C—OH
   \ //
    N
```

Nel primo caso si ottennero gli ossitiazoli (formula sopra), nel secondo gli alchil e gli ammidotiazoli

```
X—C——S
  ||  |
Y—C   C—NH2(CnH2n+1)
   \ //
    N
```

$Y—C \quad C—NH_2(C_nH_{2n+1})$.

Analogamente ai chetoni α-alogenati si comporta l' etere cloroacetico ed i suoi omologhi, solamente però che invece d' ottenere

(1) Arapides, Liebig's Ann. d. Chem. **149**, 7.
(2) A. Hantzsch, " **250**, 257.
(3) V. Traumann, " **149**, 31.

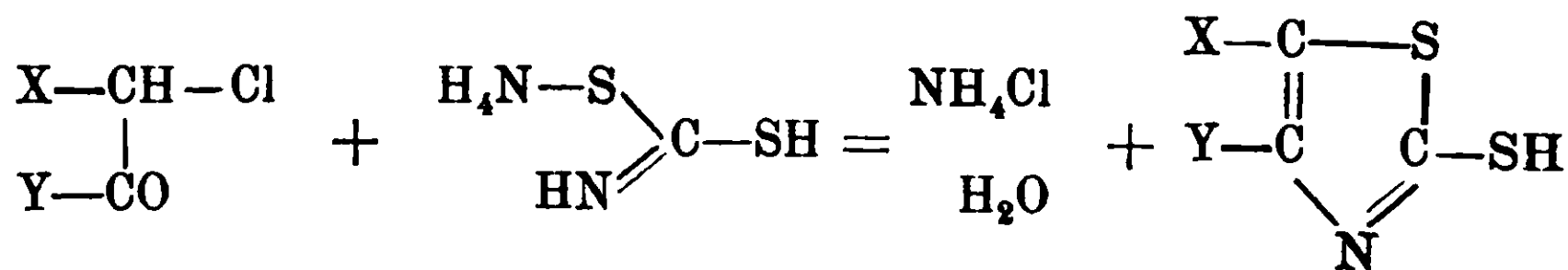
derivati del tiazolo, s'ottengono sostanze che possono considerarsi derivare dagli idruri del tiazolo (tiazolina, tiazolidina) come p. es. la cosidetta tioidantoina.

K. Hubacher [1] ha tentato di generalizzare la seconda reazione, facendo agire la xantogenammide $C_2H_5—O—CS—NH_2$ sul bromoacetofenone, nella speranza d'ottenere l'etere del fenilossitiazolo. La condensazione avviene difatti, ma probabilmente per azione dell'acido bromidrico che si forma nella reazione, l'etere si saponifica dando l'ossitiazolo corrispondente.

Questa ultima reazione assieme a quelle accennate precedentemente mostrano che i corpi contenenti il gruppo $R—C\begin{matrix}\diagup NH \\ \diagdown SH\end{matrix}$ hanno la proprietà di condensarsi colle aldeidi e coi chetoni α-alogenati per dare derivati tiazolici.

In un lavoro precedente [2] ho dimostrato che il solfocarbammato ammonico $\begin{matrix} NH_4S\diagdown \\ NH\diagup \end{matrix}C—SH$ si condensa coll'etere cloracetico dando acido rodaninico (α-cheto-μ-solfotiazolidina) comportandosi così in modo affatto analogo alla solfourea che nelle medesime condizioni da, come è noto, la tioidantoina (α-cheto-μ-immidotiazolidina).

L'idea di estendere questa reazione anche ai chetoni α-alogenati era ovvia e per le ragioni esposte più sopra si presentava anche probabile. Difatti la reazione avviene secondo l'equazione generale seguente:

$$\begin{matrix} X—CH—Cl \\ | \\ Y—CO \end{matrix} + \begin{matrix} H_4N—S\diagdown \\ HN\diagup \end{matrix}C—SH = \begin{matrix} NH_4Cl \\ H_2O \end{matrix} + \begin{matrix} X—C——S \\ \| \quad\quad | \\ Y—C \quad C—SH \\ \diagdown \;\; \diagup \\ N \end{matrix}$$

e si riesce così ad ottenere i mercaptani dei tiazoli.

Condensazione coll'etere cloracetacetico.
Acido metilmercaptotiazolcarbonico.

Mescolando soluzioni alcooliche concentrate di quantità equiva-

[1] Liebig's Annalen d. Chem. **259**, 252.
[2] Liebig's Ann. d. Chem. **262**, 82.

lenti di etere cloracetacetico e di solfocarbammato ammonico, si osserva un forte innalzamento di temperatura. La reazione si conduce a termine riscaldando a bagno maria a riflusso la soluzione dei corpi reagenti, finchè la separazione del cloruro ammonico è completa. Aggiungendo al prodotto della reazione un forte eccesso d'acqua si separa il nuovo corpo, sotto forma di fiocchi costituiti da cristallini microscopici bianchi. Per purificare la sostanza si scioglie nella quantità appena sufficiente d' acido acetico glaciale, si filtra dall' eventuale residuo e la soluzione si precipita con un eccesso d'acqua. Ripetendo quest'operazione diverse volte, s'ottiene un prodotto il quale ricristallizzato dall'alcool bollente si presenta sotto forma di aghetti bianchi, raggruppati tra di loro, i quali, seccati nel vuoto, fondono a 141°. Essi sono insolubili nell'acqua, solubili invece nell' alcool e nell' etere. La soluzione alcoolica dà precipitati coi sali d'argento e di mercurio.

L'analisi di questa sostanza diede i risultati seguenti :

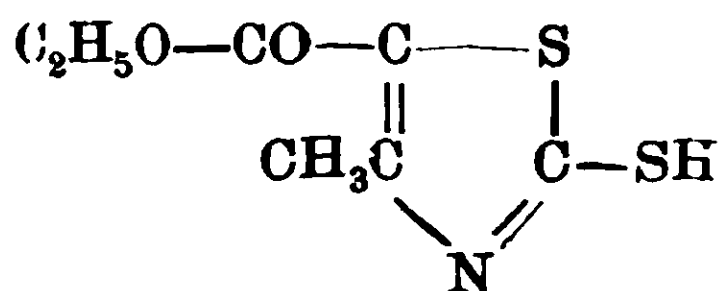
I. 0,2040 gr. di sostanza diedero 0,3080 gr. d'anidride carbonica e 0,0800 gr. d'acqua, corrispondenti a 0,0840 gr. di carbonio ed a 0,0089 gr. d'idrogeno.

II. 0,0725 gr. di sostanza diedero 4,7 cm³. d'azoto misurato a 14° ed a 713 mm. e corrispondente a 0,00517 gr. d'azoto.

Da cui per cento si ha :

	calcolato per $C_7H_9S_2O_2N$	trovato
C =	41,37 per cento	41,19
H =	4,38 " "	4,36
N =	6,90 " "	7,10

Dai risultati dell'analisi si vede che la reazione avvenne come si era previsto e che il corpo ottenuto non è altro che l' etere etilico dell'acido metilmercaptotiazolcarbonico la di cui struttura è rappresentata dalla formola seguente :

```
C2H5O—CO—C——S
          ||   |
      CH3C   C—SH
          \ //
           N
```

Se questo corpo si lascia a contatto di una soluzione d' idrato

potassico diluito, va a poco a poco io soluzione, la quale, acidificata con acido cloridrico, precipita l'*acido metilmercaptotiazolcarbonico* corrispondente.

Il miglior modo per purificarlo è quello di scioglierlo ripetutamente nell'alcool e di precipitare la soluzione con un eccesso di acqua.

Si ottiene così una polvere cristallina insolubile nell' acqua a freddo, completamente solubile alla temperatura dell' ebullizione, solubile altresì nell'alcool e nell'etere, e che fonde scomponendosi a 211-212°.

Una determinazione d'azoto, confermò la formola dell'acido.

0,2623 di sostanza diedero 19,1 cm^3. d'azoto misurati a 16° ed a 721 mm. e corrispondenti a 0,0211 gr. d'azoto.

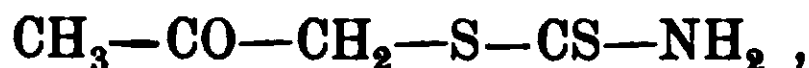
In 100 parti:

	calcolato per $C_5H_4O_2S_2N$	trovato
N =	8,00 per cento	8,04

Condensazione col cloroacetone.

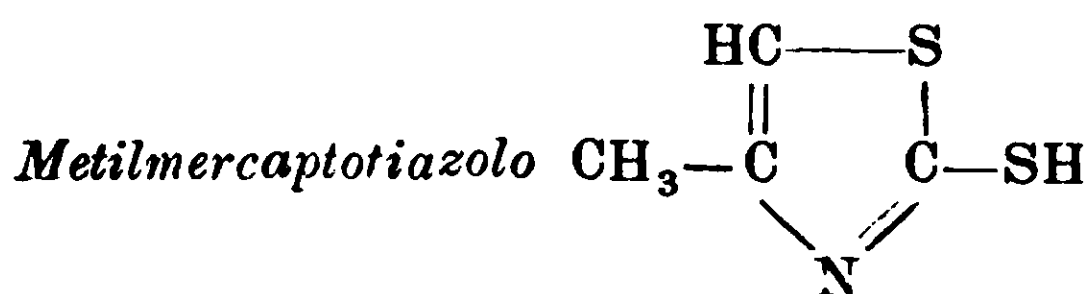
Metilmercaptotiazolo.

Quantità equimolecolari di cloracetone e di solfo carbammato ammonico vennero scaldate in soluzione alcooliche a ricadere per parecchie ore. Dopo di che, l'alcool venne scacciato der evaporazione, il residuo trattato con acqua ed estratto con etere. Per evaporazione della soluzione eterea rimane una sostanza semi-solida, la quale ripetutamente cristallizzata dall' alcool bollente, si ottiene in cristallini gialli che fondono non costantemente tra 80-86°. Non potendo ottenere questa sostanza abbastanza pura per analizzarla, la sciolsi nell' etere e nella soluzione feci passare una corrente d'acido cloridrico. Lo scopo di questo trattamento era di poter così trasformare completamente nel corpo tiazolico, il corpo intermedio della reazione, il ditiocarbamminacetone

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}S{-}CS{-}NH_2 ,$$

che poteva trovarsi ancora mescolato al primo nella sostanza cristallizzata solamente dall' alcool. Evaporando la soluzione eterea,

satura d'acido cloridrico s'ottengono cristalli bianchi d'un cloridrato molto instabile che, seccato sulla mattonella assorbente, perde acido cloridrico all'aria e, trattato con acqua, dà per un momento un olio giallo, il quale si rapprende subito in una sostanza, che ricristallizzata dall'alcool diluito fonde a 89-90°. Questa è poco solubile nell'acqua fredda, solubile invece nei solventi organici ordinari. Le analisi sotto esposte confermano per questa sostanza la formola $C_4H_5S_2N$ corrispondente al

Metilmercaptotiazolo

$$
\begin{array}{ccc}
 & HC - & S \\
 & \| & | \\
CH_3 - & C & C - SH \\
 & \diagdown & \diagup \\
 & N &
\end{array}
$$

I. 0,1097 gr. di sostanza diedero 0,1469 gr. d'anidride carbonica e 0,0405 gr. d'acqua corrispondenti a 0,0400 gr. di carbonio e 0,0045 gr. d'idrogeno.

II. 0,1245 gr. di sostanza diedero 0,4442 gr. di solfato di bario, corrispondente a 0,0610 gr. di zolfo.

III. 0,0879 gr. di sostanza diedero 8,6 cm³. d'azoto misurati a 13° e 706,6 mm. e corrispondenti a 0,0094 gr. d'azoto.

In 100 parti:

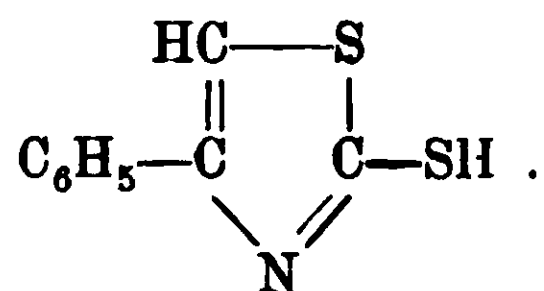
	calcolato per $C_4H_5S_2N$	trovato
C =	36,64	36,53
H =	3,82	4,10
S =	48,86	49,01
N =	10,68	10,69

Condensazione col bromoacetofenone.

(Fenilmercaptotiazolo).

La condensazione avviene nelle medesime condizioni descritte nella preparazione del derivato metilico, solamente che il corpo greggio si può purificare anche per ripetute cristallizzazioni dall'etere acetico e dall'alcool. È però meglio di trattare anche in questo caso la sostanza primitiva, che fonde circa a 140°, in soluzione eterea con acido cloridrico gassoso e cristallizzarla poi dal

benzolo bollente. Si ottengono allora cristalli incolori bene sviluppati, appartenenti al sistema monoclino, solubili nei solventi organici comuni e che fondono a 168°. La loro analisi diede numeri che confermano la formola del mercaptotiazolo

$$\begin{array}{ccc} & HC\text{——}S & \\ & \| \quad\;\; | & \\ C_6H_5\text{—}C & \quad & C\text{—}SH \; . \\ & \diagdown \; \diagup\!\!\diagup & \\ & N & \end{array}$$

I. 0,1051 gr. di sostanza diedero 0,2161 gr. d'anidride carbonica e 0,0369 gr. d' acqua corrispondenti a 0,0589 gr. di carbonio e 0,0041 d'idrogeno.

II. 0,0799 gr. di sostanza diedero 0,1941 gr. di solfato di bario equivalente a 0,0267 gr. di zolfo.

III. 0,1722 gr. di sostanza diedero 10,85 cm^3. d'azoto misurato a 15° ed a 729 mm. e corrispondente a 0,0122 gr. d'azoto.

In 100 parti :

	calcolato per $C_9H_7S_2N$	trovato
C =	55,95 per cento	55,96
H =	3,64 " "	3,88
S =	33,16 " "	33,36
N =	7,25 " "	7,05

Nel prodotto greggio primitivo è contenuto oltre al fenilmercaptotiazolo, un altro corpo che però non potei avere in quantità sufficienti per analizzarlo; esso fonde a 114°, non è identico al solfocarbamminacetofenone C_6H_5—CO—CH_2—S—CO—NH_2 e potrebbe essere forse il ditioderivato C_6H_5—CO—CH_2—S—CS—NH_2 il prodotto cioè intermedio della reazione.

Le ricerche sopra descritte furono eseguite nel laboratorio di chimica generale del politecnico di Zurigo.

LA
GAZZETTA CHIMICA
ITALIANA

ANNO XXIII. VOL. XXIII. — 1893.
PARTE II.

PALERMO
TIPOGRAFIA « LO STATUTO »
1893

INDICE DEL VOLUME XXIII

PARTE SECONDA.

FASCICOLO VII.

(pubblicato il 31 luglio 1893)

FASCICOLO VIII.

(pubblicato il 31 agosto 1893)

FASCICOLO IX.

(pubblicato il 30 settembre 1893)

FASCICOLO X.

(pubblicato il 31 ottobre 1803)

FASCICOLO XI.

(pubblicato il 30 novembre 1893)

FASCICOLO XII.

(pubblicato il 30 gennajo 1894)

GAZZETTA CHIMICA ITALIANA

Influenza degli alogeni sul valore ottico dei doppi legami;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 10 maggio 1893*).

L'indirizzo attuale negli studi sul potere rifrangente delle sostanze organiche e inorganiche è assai diverso da quello di prima. Invece di cercare di stabilire delle leggi generalissime che avevano per base l'ipotesi che la rifrazione dovesse esser una proprietà principalmente additiva, e di affannarsi a calcolare i valori delle rifrazioni atomiche, si preferisce oggi di ricercare e di seguire colla massima cura le eccezioni alle regole sommatorie del Gladstone, del Landolt e del Brühl, che pur si verificano per serie intere di sostanze: in tal modo la scienza si è arricchita di preziosi metodi diagnostici per decidere sulla costituzione delle combinazioni organiche in casi in cui i soli criteri chimici erano insufficienti: mi basterà citare la distinzione ottica tra i composti propenil e allilbenzolici che si deve alle ricerche del Gladstone, del Nasini e dell' Eykman. Aggiungasi poi che, sviluppandosi da un lato la teoria della luce e dall'altro facendosi sempre maggiore il materiale esperimentale raccolto e studiato in questo indirizzo, sarà possibile di acquistare un' idea più chiara di quella che si abbia attualmente sulla natura dei legami che uniscono gli atomi fra di loro.

Le eccezioni principali alle regole sommatorie sono, come è noto, quelle che riguardano i composti non saturi: il Brühl potè fare sparire molte di queste eccezioni ammettendo che ogni doppio le-

game introducesse un aumento costante nella rifrazione molecolare: ma anche l'ipotesi del Brühl, nella sua forma più semplice, si mostrò insufficiente, e numerossimi sono i composti in cui il potere rifrangente molecolare trovato è maggiore di quello calcolato, anche tenendo conto dei doppi legami. Non mancano però esempi, sebbene assai meno numerosi, in cui le eccezioni, se così possono chiamarsi, si manifestano in senso inverso; cioè il potere rifrangente di corpi contenenti legami oleffinici è minore notevolmente di quello che si calcola colle costanti del Gladstone, del Landolt e del Brühl. Le più notevoli che io abbia trovate nella letteratura (1) sono quelle che si riferiscono a composti alogenati della serie dell'etilene e principalmente quelle presentate dal bibromuro d'acetilene $CHBr = CHBr$, dal tribromoetilene $CHBr = CBr_2$, dal perclorcetilene $CCl_2 = CCl_2$. Il primo di questi composti fu studiato dal Gladstone (2) rispetto alla riga A dello spettro solare e dal Weegmann (3) rispetto alla riga α dell'idrogeno; il secondo dal Weegmann ed il terzo dal Gladstone e dal Brühl: ecco i resultati delle loro esperienze: R'' significa il potere rifrangente molecolare calcolato nell'ipotesi che ci sia nella molecola un legame oleffinico, R nell'ipotesi che non ci sia:

	$P\frac{\mu_A - 1}{d}$	$R''n$	Differenza	Rn	Differenza
Bibromoacetilene $CHBr{=}CHBr$ (Gladstone)	43,95	45,20	—1,25	43,00	+0,95
	$P\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d}$				
Bibromoacetilene $CHBr{=}CHBr$ (Weegmann)	44,98	45,66	—0,68	43,36	+1,62

(1) Vedere anche il lavoro di Bischoff e Walden, " Ueber die physikalischen Constanten der substituirten Aethylentricarbonsäureester ". Berl. Ber. T. XXIII, pag. 660, Anno 1890.

(2) J. H. Gladstone, " Molecular Refraction and Dispersion of various Substances ". Journ. Chem. Soc. LIX, pag. 290. 1891.

(3) R. Weegmann, " Molekolarrefraktion gebromter Aethane und Aethylene und über der gegenwärtigen Stand der Landolt. Brühlschen Theorie ". Zeitsch. für physikalische Chemie, t II, pag. 218 e 257. Anno 1888.

	$P\frac{\mu_A^2-1}{(\mu_A^2+2)d}$	R''n	Differenza	Rn^2	Differenza
Bibromoacetilene CHBr=CHBr (Gladstone)	25,59	26,48	—0,89	24,70	+0,89

	$P\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}$				
Bibromoacetilene CHBr=CHBr (Weegmann)	26,14	26,48	—0,34	24,70	+1,44

	$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}$	R''n	Differenza	Rn	Differenza
Tribromoetilene $CHBr=CBr_2$ (Weegmann)	58,60	59,74	—1,14	57,44	+1,16

	$P\frac{\mu_{H\alpha}^2-1}{(\mu_{H\alpha}^2+2)d}$	R''n^2	Differenza	Rn^2	Differenza
Tribromoetilene $CHBr=CBr_2$ (Weegmann)	33,47	34,27	– 0,80	32,49	+0,98

Per il percloroetilene il potere rifrangente molecolare trovato per la riga A dello spettro solare e per la formula n è, secondo il Gladstone 51,20, mentre quello da lui calcolato è 52,20: ci sarebbe la differenza di una unità; secondo il Brühl per la riga Hα e per la formula n 51,40 è la rifrazione molecolare trovata e 51,60 quella calcolata; per la formula n^2 mentre il valore trovato è 30,00 quello calcolato è 30,82 (differenza —0,82).

Si potrebbe supporre che queste anomalie fossero causate dallo accumulamento dell' alogeno nella molecola, ma ciò non sembra probabile: infatti l'accumularsi dell' alogeno nella molecola o non ha nessuna influenza, come lo vediamo nella maggior parte doi composti saturi, oppure in alcuni casi sembra portare con sè un aumento nel potere rifrangente: così nel joduro di metilene CH_2J_2 esaminato dal Perkin [1] pel quale si ha il potere rifrangente di

[1] Perkin, " On the refractive Power of certain organic Compounds at different temperatures ". Journ. Chem. Soc. Anno 1892, pag. 287.

59,11 (riga Hα formula n) e di 32,23 (formula n^2) mentre i valori calcolati sono 57,4 e 32,54.

Io supposi che le anomalie dipendessero dal fatto che in questi composti l'alogeno è attaccato ad atomi di carbonio doppiamente legati : per decidere la questione pensai di esaminare prima di tutto uno dei composti più semplici di questa specie, cioè un composto in cui non vi fosse nè accumulamento di alogeno, nè di carbonio, giacchè come è noto, l' accumularsi del carbonio nella molecola, anche nella serie grassa satura, porta con sè un aumento, per quanto piccolo, nel potere rifrangente molecolare. Scelsi il bromuro di vinile che preparai secondo le prescrizioni del Glöckner [1], cioè facendo agire la potassa alcoolica sul bromuro di etilene. È un liquido incoloro, di odore grato che bolle a 16°. Feci una determinazione della densità di vapore ed ebbi i seguenti risultati :

$p = 0,1174$; $V = 24,5$ cc. ; $t = 3^0$; $B = 753$ mm.

	trovato	calcolato per C_2H_3Br
D	3,59	3,70

Le osservazioni ottiche rispetto alle righe Hα D Hβ e Hγ le feci per mezzo di un eccellente spettrometro di Hildebrand, di proprietà del Prof. Nasini, che permette l'approssimazione di 5'' : il peso specifico si riferisce all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

Ecco i resultati ottenuti alla temperatura di 4° :

$$d^4_4=1,56558;\ \mu_{H_\alpha}=1,44276;\ \mu_D=1,44622;\ \mu_{H_\beta}=1,45496;\ \mu_{H_\gamma}=1,46251$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0,28281;\quad \frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d} = 0,16926;\quad \frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d} = 0,01269$$

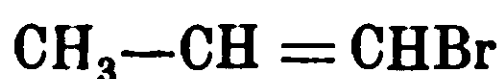
$$P\frac{\mu_{H\alpha}-1}{d}=30,26;\ R''n=31,60 \text{ Differ.}-1,34);\ Rn=29,20\ (\text{Diff.} +1,06)$$

$$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}=18,10;\ R''n^2=18,81\ (\text{Diff.}-0,76);\ Rn^2=17,03\ (\text{Diff. } 1,07).$$

(1) Liebig's Annalen. Suppl. VII, pag. 109.

Come si vede l'anomalia, fortissima per la formula n, esiste anche in modo non dubbio per la formula n^2.

Esaminai poi il β-bromopropilene o iso-α-bromopropilene

$$CH_3—CH = CHBr$$

in cui pure l'alogeno è unito al carbonio oleffinico, per vedere se presentava la stessa auomalia e per confrontarlo col bromuro di allile $CH_2Br . CH = CH_2$ già studiato dal Brühl (1).

Questo composto che il Reboul chiamò β-bromopropilene, ma che si deve chiamare col Beilstein iso-α-bromopropilene $CH_3CH = HCBr$ lo preparai secondo le prescrizioni del Reboul stesso cioè facendo agire sul bromuro di propilene ordinario la potassa alcoolica (2). In questo modo si forma principalmente una mescolanza del β-bromopropilene e del composto in questione, che non si possono separare per distillazione frazionata: trattando con acido bromidrico concentrato questo miscuglio, il β-bromopropilene (che bolle a 47°-48°) si trasforma in composti bibromurati che bollono a elevata temperatura, mentre l' iso-α-bromopropilene resta inalterato per la massima parte e si può facilmente separare. Bolliva a 60°. Una determinaziono della densità del vapore dette i seguenti risultati:

$p = 0{,}1052$; $V = 18{,}8$ cc. ; $t = 10^0$: $B = 761{,}3$ mm.

	trovato	calcolato per C_3H_5Br
D =	4,21	4,19

Ecco i risultati delle esperienze sul potere rifrangente:

$$d_4^{14,6} = 1{,}43227;\ \mu_{H_\alpha} = 1{,}45189;\ \mu_D = 1{,}45536;$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{,}46374;\ \mu_{H_\gamma} = 1{,}47082\ .$$

(1) Brühl, " Untersuchungen über die Molekularrefraction organischer flüssiger Körper von grossen Farbenzerstreungsvermögen „. Liebig's Ann., t. CCXXXV, pag. 1. Anno 1886.

(2) Reboul, " Recherches sur l'isomérie dans la serie du propylene „. Annales de Chimie et de Physique 5e, XIV, pag. 474. Anno 1878.

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0,31551; \quad \frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d} = 0,18663; \quad \frac{\mu_{H_\alpha}-\mu_{H_\gamma}}{d} = 0,01321$$

$$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}=38,18;\ R''n=39,20\ (\text{Differ.}-1,03);\ Rn=36,8\ (\text{Differ.}+1,37)$$

$$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}=22,82;\ R''n^2=23,37\ (\text{Diff.}-0,55);\ Rn^2=21,59\ (\text{Diff.}+1,2)$$

Le stesse anomalie che pel bromuro di vinile : al solito per la formula n^2 le differenze sono meno forti; ma ciò è più apparente che reale visto la differenza che c' è nei valori relativi alle due formule.

Perchè appaia più evidente l' influenza che il bromo attaccato al carbonio non saturo esercita sul potere rifrangente, confronteremo i dati che si riferiscono all' iso-α-bromopropilene con quelli relativi al bromuro d'allile, studiato, come ho gia detto, dal Brühl:

	t	d^t_4	μ_{H_α}	μ_D	μ_{H_α}	μ_{H_γ}	$\frac{\mu_{H_\gamma}-\mu_{H_\alpha}}{d}$
Bromuro d'allile							
$CH_2{=}CH.CH_2Br$	20°	1,3980	1,46166	1,46545	1,47486	1,48297	0,01524
Iso-α-bromopropilene							
$CH_3.CH{=}CHBr$	14°,6	1,43227	1,45189	1,45536	1,46374	1,47082	0,01321

	$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d}$	$\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$	$P\frac{\mu^2_{H\alpha}-1}{(\mu^2_{H\alpha}+2)d}$
Bromuro d'allile $CH_2{=}CH.CH_2Br$	0,3302	39,96	0,1965	23,78
Iso-α-bromopropilene $CH_3.CH{=}CHBr$	0,3155	38,18	0,1886	22,82

Mi astengo per ora dal fare delle ipotesi a proposito di questa non dubbia influenza che il bromo, e probabilmente gli alogeni tutti, esercitano sul valore ottico del doppio legame: potrebbe darsi che, nel modo stesso che l' unirsi direttamente fra loro di atomi di carbonio o in generale di gruppi aventi già un' elevata rifrazione produce un esaltamento nel potere rifrangente, così l'unione degli alogeni che hanno piccola rifrazione specifica al carbonio non saturo fosse causa di diminuzione : se poi l' alogeno si accumula nella molecola allora anche il fatto contrario ha luogo e ci può essere compenso, come sembra sia avvenuto (almeno per la for-

mula n) per il percloroetilene. Forse in relazione col fatto da me scoperto c'è quello da molto tempo conosciuto che i derivati alogenati del benzolo hanno un potere rifrangente assai piccolo: ma l'analogia si ferma quì perchè il benzolo ha pure un potere rifrangente poco elevato (in esso il valore del doppio legame è appena 2,07 (n) e 1,43 (n^2)), mentre l'etilene liquido, secondo le recenti esperienze dei prof. Liveing e Dewar [1] e in opposizione a quelle del Bleeckrode, va perfettamente d'accordo colle regole del Brühi: anche la bromonaftalina ha un potere rifrangente minore di quello degli altri derivati naftalici. Un fatto analogo, dove però il gruppo sostituente ha un elevato potere rifrangente, sarebbe quello dello stirolo $CH_2 = CH \cdot C_6H_5$ il quale ha un potere rifrangente assai minore di quello degli altri composti propenilbenzolici più complicati: onde parrebbe piuttosto che, oltre l' influenza non dubbia della posizione dell'alogeno o del gruppo sostituente rispetto all'atomo di carbonio non saturo, vi fosse anche quella della semplicità del composto: l' accumularsi del carbonio nella molecola che di per sè è sempre causa di aumento nella rifrazione, compenserebbe la diminuzione che porta con sè l'alogeno. È anche probabile, sebbene non sia prudenza di trasportare ad una serie le considerazioni che valgono per un'altra, che nella serie aromatica i derivati alogenati contenenti l'alogeno nel nucleo abbiano un potere rifrangente e dispersivo minore doi composti isomeri che lo contengono nella catena laterale: queste esperienze mi propongo di fare al più presto. Alcuni osservazioni del Gladstone [2] mostrerebbero che realmente il cloruro di benzile $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$ ha un potere rifrangente un poco più elevato (61,02) del clorotoluolo (60,81): ma la questione mi sembra che debba essere ancora studiata. Sono di opinione che il fatto da me scoperto potrà in alcuni casi utilmente applicarsi alla determinazione del posto degli alogeni nella molecola delle combinazioni non sature.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1893.

(1) Philosophical Magazine. Agosto 1892.

(2) Gladstone, " Refraction Equivalente of organic Compounds ". Journ. Chem. Soe. Vol. XLV, pag. 241, anno 1884.

Sul volume molecolare di alcune combinazioni del boro; nota di A. GHIRA.

(Giunta il 10 maggio 1893).

È noto che il volume molecolare dei liquidi si suole determinare alla temperatura di ebullizione, temperatura proposta dal Kopp, oltre che per ragioni teoriche, principalmente perchè a questa temperatura si manifestano od appaiono più evidenti certe regolarità nelle differenze dei volumi molecolari corrispondenti a regolari differenze nella composizione: questa ripeto è la principale ragione che fece adottare per i confronti la temperatura di ebullizione sotto la pressione ordinaria, giacchè le altre che si adducono, che cioè i liquidi in quelle condizioni sono paragonabili perchè uguale è la tensione del loro vapore e perchè sono vicinissimi a prendere lo stato gassoso non hanno grande valore: talvolta accade ad esempio che esaminando i volumi molecolari sempre al punto di ebullizione per una uguale pressione, ma differente da 760 mm. non si manifestano più o si manifestano diversamente alcune regolarità. Si ammette che i confronti non possano farsi con piena sicurezza che alla temperatura critica o a gradi critici uguali, la qual cosa, data l'incertezza attuale sui valori veri delle temperature critiche, presenta sperimentalmente assai difficoltà. Il prof. Horstmann [1] propose di fare le comparazioni, invece che alla temperatura di ebullizione, ad una uguale temperatura e precisamente alla temperatura di 0^0, dal momento che nessuna ragione teorica vi è per scegliere la temperatura di ebullizione e che, da altra parte, certe regolarità si manifestano assai meglio a 0^0 che non al punto di ebullizione. Così il prof. Horstmann dimostrò che alcuni isomeri, che al punto di ebullizione avevano volume molecolare differente, lo avevano uguale a 0^0: che mentre il volume molecolare degli eteri risultanti dagli acidi $C_nH_{2n}O_2$ e degli alcool $C_nH_{2n+2}O$ differisce dalla somma dei volumi dell'acido e dell'alcool per quantità che oscillano tra $+ 20,9$ e $-16,6$ al punto di ebul-

(1) Horstmann, " Ueber die Vergleickbarkeit flüssiger Verbindungen in Bezug auf ihr Volum bei den Siedepunkten uud bei anderen Temperaturen ". Berl. Ber., t. XIX, pag. 1579, anno 1886.

lizione invece a 0° la differenza è costante; oscilla appena tra 16,5 e 18,8, ed è sensibilmente uguale al volume molecolare dell'acqua a 0° = 18.

Ho avuto occasione di determinare il peso specifico a 0° di alcuni composti del boro e precisamente del cloruro e del bromuro di boro e degli eteri trietil, triisobutil, triisoamil e triallilborico ed ho scoperto una regolarità che mi sembra interessante nei volumi molecolari a 0° degli eteri borici. La descrizione dei composti da me studiati si trova in altra mia Nota (1) alla quale rimando. Il peso specifico l'ho determinato, tutte le volte che mi è stato possibile, sopra quantità notevoli di sostanza adoperando picnometri a collo strettissimo: esso si riferisce all'acqua a 4° e le pesate sono state ridotte al vuoto: la formula che mi ha servito pel calcolo è quella solita:

$$d^t_4 = \frac{P}{W}(Q - \lambda) + \lambda$$

dove P è il peso del liquido, W quello dell'acqua alla stessa temperatura, Q il peso specifico dell'acqua a t e λ la densità media dell'aria = 0,00119.

Ecco i risultati delle mie esperienze:

Nome delle sostanze e Formola	Peso molecolare	d^0_4	Volume mol. a 0°
Cloruro di boro BCl_3	117,5	1,43386	81,94
Bromuro di boro BBr_3	251	2,64985	94,72
Etere trietilborico $B(OC_2H_5)_3$ . .	146	0,88633	164,72
Etere triisobutilborico $B(OC_4H_9)_3$	230	0,86437	266,09
Etere triisoamilborico $B(OC_5H_{11})_3$	272	0,87112	312,24
Etere triallilborico $B(OC_3H_5)_3$. .	182	0,94209	193,19

Confrontando i volumi molecolari del bromuro e del cloruro di boro si trova che la differenza è di 12,78: in casi analoghi si

(1) A. Ghira, " Sulla rifrazione atomica del boro ,. Rend. R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. Vol. II, 1° semestre, pag. 312, anno 1893 e Gazz. chim. vol. I. pag. 452.

hanno differenze assai differenti fra tre atomi di bromo e tre di cloro: così confrontando i volumi molecolari a 0° del tribromuro e del tricloruro di fosforo si ha invece la differenza di 7,45 (1): è evidente l'influenza della costituzione su questa proprietà fisica. Confrontando l'etere triisoamil con l'etere triisobutilborico si troverebbe per CH_2 il valore 15,38; confrontando l'etere triisobutil coll'etere trietilborico il valore 16,89 e finalmente confrontando l'etere triisoamil col trietilborico il numero 16,39: il prof. Horstmann aveva già trovato che la differenza nei volumi molecolari alla temperatura di 0° per ogni CH_2 oscilla in vicinanza del numero 16: nel caso dei tre eteri i valori sono un po' diversi fra loro come del resto sono differenti quelli che si riferiscono ai rispettivi alcool.

Ma un altro processo di calcolo, che corrisponde esattamente al modo di formazione degli eteri, ci fa scoprire una relazione della più grande semplicità, analoga a quella trovata dal prof. Horstmann per gli eteri ed altrettanto esatta, ma più interessante forse perchè si riferisce all'anidride borica solida. Gli eteri borici si formano (due molecole) per l'unione di una molecola di anidride borica con sei molecole di un alcool per eliminazione di tre molecole d'acqua. Io volli esaminare se, sommando il volume molecolare dell'anidride borica con quello di sei molecole dell'alcool e sottraendo poi il volume di tre molecole di acqua, si aveva il doppio del volume molecolare dell'etere borico corrispondente. Il volume molecolare dell'anidride borica si può dedurre alle esperienze di P. P. Bedson e W. Carleton Williams (2), i quali trovarono pel suo peso specifico il numero 1,850 in media alla temperatura di circa 15° e che, senza errore notevole, possiamo supporre sensibilmente uguale alla temperatura di 0°: il volume molecolare dell'anidride borica sarebbe quindi 37,84; il volume molecolare dell'acqua a 0° è 18 secondo il prof. Horstmann: i volumi molecolari dei diversi alcool a 0° sarebbero i seguenti che ho calcolato in base ai pesi specifici più sicuri riportati all'acqua a 4°.

(1) Thorpe, "On the Relation between the Molecular Weights of Substances and their specific Gravities when in the liquid state". Journ. Chem. Soc. Vol. XXXVII, pag. 333, anno 1880.

(2) P. P. Bedson und W. Carleton Williams, "Ueber die Bestimmung des specifischen Brechungswermögens fester Körper in ihren Lösungen". Berl. Ber. XIV, p. 2549, anno 1881.

Alcool etilico 57,1 (Lossen-Zander, " Untersuchungen über die spec. Volumina flüssiger Verbindungen ", Liebig's Annalen, t. CCXXIV, pag. 85, anno 1884).

Alcool isobutilico 90,69 (Lossen, Ibidem).

Alcool isoamilico 106,69 (Kopp, Liebig's Annalen, XCIV, pag. 289; Lossen, loco citato).

Alcool allilico 66,68 (Thorpe, Journ. Chem. Soc., t. XXXVII, pag. 211, anno 1880).

Di quì si dedurrebbe:

Nome delle sostanze e formula	Volume mol. a 0° trovato	Volume molecolare a 0° calcolato $\frac{\text{Vol. } B_2O_3 + 6 \text{ vol. alcool} - \text{vol. acq.}}{2}$	Differenza tra la somma del volume di B_2O_3 e di 6 volumi di alcool ed il volume molecolare trovato
Etere trietilborico $B(C_2H_5O)_3$	164,72	$^1/_2$ (37,84+342,60—54)=163,22	380,44—329,44=51 (17×3)
Etere triisobutilborico $B(C_4H_9O)_3$	266,09	$^1/_2$ (37,84+544,14—54)=264,00	581,98—532,18=49,8 (16,6×3)
Etere triisoamilborico $B(C_5H_{11}O)_3$	312,24	$^1/_2$ (37,84+640,14—54)=311,94	677,98—624,48=53,5 (17,83×3)
Etere triallilborico $B(C_3H_5O)_3$	193,19	$^1/_2$ (37,84+400,08—54)=191,96	437,92—386,38=51,54 (17,18×3)

L'accordo tra i valori calcolati e i trovati si può considerare come pienamente soddisfacente: il valore che si dedurrebbe per l'acqua oscilla tra 16,6 e 17,83: il prof. Horstmann trovò, per gli eteri degli acidi grassi, che oscillava tra 16,5 e 18,8. Un simile calcolo dà valori abbastanza approssimati pel cloruro di boro (84 in luogo di 81,94); valori che non concordano affatto pel bromuro (circa 80 invece di 94,72).

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1893.

Sul tiofosgene polimero;

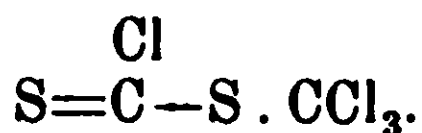
nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 10 maggio 1893*).

Rathke [1] descrivendo il polimero che si forma per azione della luce solare sopra il tiofosgene suppose dapprima che questo composto dovesse essere un prodotto di condensazione di tre molecole di tiofosgene, o questo per analogia colle tioaldeidi. In seguito [2], non riuscendo a determinare il peso molecolare per mezzo della densità di vapore in causa della scomposizione che avveniva, prese un'altra via.

Fece reagire l'anilina con il tiofosgene polimero ed ottenne un prodotto della formola $C_2S_2Cl_2(NC_6H_5)$. Dopo di che egli ritenne provato avere il tiofosgene polimero la formola doppia di quello liquido.

Poi in seguito ad una serie di considerazioni sui prodotti di scomposizione, sulla formazione della trifenilguanidina per ulteriore azione dell'anilina sul primitivo prodotto ottenuto, e sulle analogie di comportamento tra il tiofosgene polimero e l'etere perclorometilformico ottenuto da Hentschel per clorurazione dell'etere metilformico [3], stabilì trattarsi del corrispondente prodotto solforato e che cioè il tiofosgene polimero non fosse che l'etere metilico dell'acido percloroditioformico

$$\overset{Cl}{S=C}-S\,.\,CCl_3.$$

Sembrandomi non completamente provata l'asserzione di Rathke che dopo la formazione del composto con l'anilina non vi poteva essere più dubbio sulla grandezza molecolare del tiofosgene polimoro; e che in mezzo a delle buone ragioni addotte a sostegno della formcla di costituzione da lui proposte ve ne fossero di quelle che non erano del tutto soddisfacenti, io credetti opportuno di

(1) Ann. Chem. Pharn. 167, 205.

(2) Berl. Ber. XXI, 2538, 1888.

(3) Journ. für prakt. Chem. XXXVI, 100-305.

determioare il peso molecolare di questo polimero col metodo crioscopico in soluzione benzolica: feci inoltre alcune determinazioni di potere rifrangente di confronto col tiofosgene liquido e col perclorometilmercaptano onde vedere se esistesse tra loro qualche relazione che potesse dar ragione della formola di costituzione proposta dal Rathke.

Concentrazione	abbass. termom.	coefficiente d'abbass.	abbass. molec. per $(CSCl_2)_3$	Peso molec. calc. 230
12,69	2,75	0,216	40,8	226
8,62	1,90	0,220	50,6	222
7,09	1,59	0,224	51,5	218
5,41	1,21	0,223	51,2	219
3,58	0,80	0,226	51,9	216
2,13	0,49	0,230	52,9	213
1,04	0,25	0,239	54,9	205

Il comportamento crioscopico dunque dà completamente ragione a Rathke e conferma che questo polimero ha una grandezza molecolare doppia di quella del tiofosgene liquido. È da notarsi il fatto che questo polimero ha un abbassamento molecolare sempre maggiore col diminuire della concentrazione, indizio di una dissociazione parziale nelle soluzioni più diluite.

La determinazione di potere rifrangente del tiofosgene polimero venne fatta in soluzione benzolica per mezzo di uno spettrometro di Hildebrand di proprietà del Prof. Nasini, che dava l'approssimazione di 5″ e col metodo delle minime deviazioni prismatiche. Gli indici di rifrazione si riferiscono alle righe α β e γ dello spettro dell'idrogeno ed alla riga D del sodio.

Il potere rifrangente specifico venne calcolato con la solita equazione

$$R = R' \frac{100}{p} - R'' \frac{100-p}{p}$$

dove R è la rifrazione specifica della sostanza disciolta rispetto

alle formole n o n^2; R′ quella corrispondente della soluzione, R″ quella del solvente, p il percentuale di sostanza disciolta. I pesi specifici si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate furono ridotte al vuoto.

La concentrazione fu all'incirca la massima consentita del coefficiente di solubilità alla temperatura dell'esperienza.

I. *Soluzione* — (Temp. 12°,4)

Tiofosgene polimero 16,136 % $d_4^{12,4} = 0,96655$

per la soluzione trovai

$$\mu_{H_\alpha} = 1,51062 \; ; \; \mu_D \; 1,51559 \; ; \; \mu_{H_\beta} = 1,52804$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,52829; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,30975 \; .$$

Il benzolo impiegato aveva le seguenti costanti:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,56591; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,33259 \; .$$

per cui si calcola per il tiofosgene polimero:

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,33279; \qquad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 76,54 = 2 \times 38,27$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,19106; \; P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 43,94 = 2 \times 21,97 \; .$$

II. *Soluzione* (Temp. 11°,9)

Tiofosgene polimero 15,549 % $d_4^{11,4} = 0,96457$

$$\mu_{H_\alpha} = 1,51101 \; ; \; \mu_D = 1,51557 \; ; \; \mu_{H_\beta} = 1,52792 \; ; \; \mu_{H_\gamma} = 1,53836$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,52978; \; \frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,31058 \; .$$

Il benzolo era identico a quello precedentemente impiegato. Per il tiofosgene polimero si calcola:

$$\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 0,33352; \quad P\frac{\mu_{H_\alpha}-1}{d} = 76,70 = 2\times 38,35$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 0,19107; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 43,94 = 2\times 21,97.$$

Tiofosgene liquido $CSCl_2$.

Questa sostanza che or sono pochi anni non si poteva avere che impura di solfuro di carbonio e cloruro di solfo adesso, in seguito ai lavori di Kern e di Klason (1), la si può ottenere purissima dal perclorometilmercapitano.

Quella che io impiegai proveniva dalla fabbrica Kahlbaum e bolliva esattamente a 73°. Il colore naturale del tiofosgene mi impedì di fare la determinazione rispetto alle linee β e γ dello spettro dell' idrogeno. Dovetti accontentarmi di eseguirle rispetto alla riga H_α e alla D del sodio.

Ecco i risultati di una esperienza fatta alla temp. di 9°:

$$d_4^9 = 1,53951 \quad ; \quad \mu_{H_\alpha} = 1,53819 \quad ; \quad \mu_D = 1,54424$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{d} = 0,34958, \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{d} = 40,20$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 0,20323; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha}-1}{(\mu^2_{H_\alpha}+2)d} = 23,37 .$$

Come si vede il potere rifrangente specifico del tiofosgene liquido è assai maggiore di quello del suo polimero: quindi il potere rifrangente molecolare del polimero è meno del doppio di quello del tiofosgene liquido.

(1) Berichte XX, 2376.

Perclorometilmercaptano CCl_3SCl.

Proveniva anche questo dalla fabbrica Kalbanm ed era purissimo. Ecco i risultati delle esperienze fatte alla temp. di 11°.

$$d_4^{11} = 1,71785$$

$$\mu_{H_\alpha} = 1,54428 \quad ; \quad \mu_D = 1,54835 \quad ; \quad \mu_{H_\beta} = 1,55956$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0,31683; \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 58,93$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0,18384; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 34,19.$$

Riassumendo il valore della rifrazione atomica dello solfo nei composti esaminati e prendendo come rifrazione atomica del carbonio per la formola $n = 5,0$ e per la $n^2 = 2,48$ e del cloro per $n = 9,8$ e per $n^2 = 6,02$ si ha :

Nome	Formola	Rifr. atom. dello S per $\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d}$	Rifr. atom. dello S per $\frac{\mu^2_{H\alpha} - 1}{(\mu^2_{H\alpha} + 2)d}$	
Tiofosgene polimero. . . . (media delle due esperienze)	$C_2S_2Cl_4$	13,71	7,15	
Tiofosgene liquido	$CSCl_2$	15,60	8,85	Diff. col tiofosgene polimero per $n = 1,89$ per $n^2 = 1,40$
Perclorometilmercaptano . .	CCl_3SCl	14,73	7,63	idem per $n = 1,02$ $n^2 = 0,18$

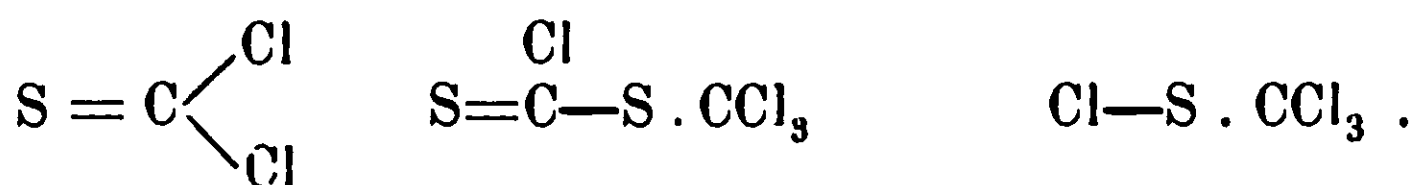
Se si paragonano le rifrazioni atomiche dello zolfo quì trovate con quelle determinate dal Nasini e dal Costa [1] pel solfuro di

[1] Nasini e Costa, " Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti ". Pubblicazione dello Istituto Chimico della R. Università di Roma, anno 1891.

carbonio e i due cloruri di zolfo, apparisce che nel tiofosgene e nei suoi derivati lo zolfo ha un potere rifrangente minore:

		Formula n	Formula n^2
Solfuro di carbonio	S=C=S	16,10	9,02
Cloruro di zolfo	S_2Cl_2	16,01	8,51
Bicloruro di zolfo	SCl_2	16,12	8,51

È importante a osservarsi il fatto che nel tiofosgene polimero lo zolfo ha un potere rifrangente assai minore che nel tiofosgene e minore anche che nel perclorometilmercaptano, almeno per la formola n. Ciò veramente non si accorda nè con ciò che da molto tempo aveva osservato il Brühl, cioè che i polimeri hanno sempre un potere rifrangente maggiore di quello della combinazione più semplice, nè con ciò che aveva osservato il Nasini che l'accumularsi dello zolfo nella molecola produce una esaltazione nel potere rifrangente e dispersivo. E nemmeno si può spiegare questa diminuzione basandosi sulle formule di struttura, giacchè nel polimero del tiofosgene o etere metilico dell'acido percloroditioformico uno degli atomi di zolfo si trova nelle stesse condizioni che nel tiofosgene (C = S), e l'altro in quelle in cui si trova nel perclorometilmercaptano:

$$S=C\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown Cl\end{matrix} \qquad \overset{Cl}{S=C}-S\,.\,CCl_3 \qquad Cl-S\,.\,CCl_3\,.$$

Sarebbe quindi da aspettarsi che ciascun atomo di zolfo conservasse il suo valore. Il potere rifrangente del tiofosgene polimero dovrebbe risultare dalla somma dei poteri rifrangenti del tiofosgene e del perclorometilmercaptano con eliminazione del valore che spetta a due atomi di cloro: invece si ha un valore assai diverso: infatti per la formula n si calcolerebbe 79,53 invece di 76,62: per la formula n^2 45,52 invece di 43,94. Tutto considerato la formula proposta dal Rathke non sembra andare molto d'accordo coi dati ottici; ma d'altra parte dato che il composto è senza dubbio bimolecolare, non si può immaginare nessuna formula che si accordi con le esperienze ottiche, a meno che non si ricorra ad una formula a catena chiusa, giacchè, come è noto nel tiofene lo zolfo ha un potere rifrangente assai minore che nei solfuri.

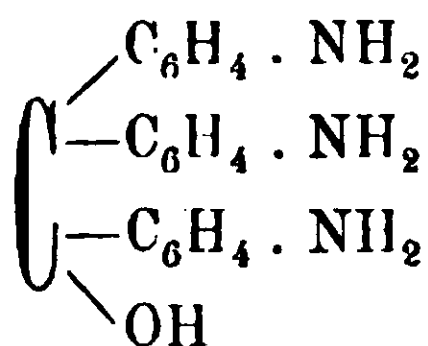
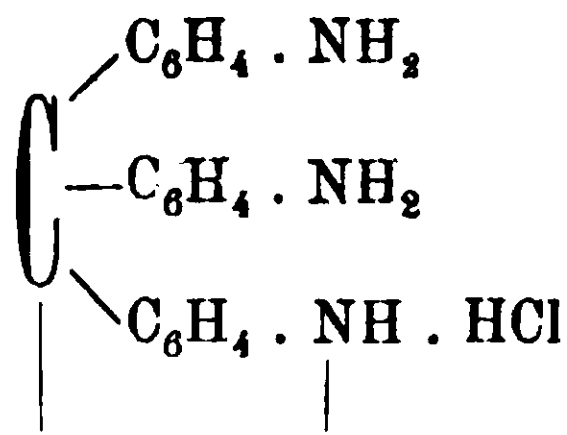
Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Marzo 1893.

Sulla costituzione della parafucsina;

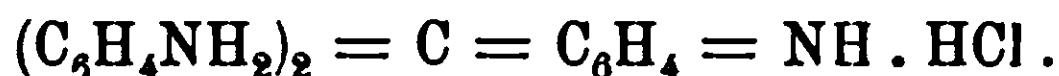
nota di A. MIOLATI.

(*Giunta il 23 maggio 1893*).

Le opinioni che si hanno sulla costituzione della fucsina e delle materie coloranti analoghe, sono ancora, malgrado le numerose ricerche e discussioni, alquanto disparate. Dopo le ricerche fondamentali di Emilio ed Otto Fischer si ammise generalmente, che nella trasformazione della pararosanilina nei suoi sali colorati, avvenisse, colla perdita degli elementi dell'acqua, un collegamento dell'atomo di carbonio metanico con un atomo pentavalente dell'azoto di uno dei gruppi ammidici posti in posizione para.

$$C\begin{cases} C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ OH \end{cases} \qquad\qquad C\begin{cases} C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_4 \,.\, NH_2 \\ C_6H_4 \,.\, NH \,.\, HCl \end{cases}$$

p-Rosanilina p- Fucsina

Un'altra opinione rimarchevole fu sostenuta da R. Nietzki nella sua *Chimica delle materie coloranti*, pag. 87 (Berlino 1889, J. Springer editore) secondo la quale le materie coloranti derivanti dalla pararosanilina sarebbero da considersi come derivati sostituiti di una chinonimmide : così per es. la parafucsina avrebbe la costituzione seguente :

$$(C_6H_4NH_2)_2 = C = C_6H_4 = NH \,.\, HCl \,.$$

Secondo una terza ipotesi molto differente dalle precedenti, ipotesi sostenuta specialmente da Rosenstiehl e da V. v. Richter, le fucsine non sono da considerarsi come i cloridrati di ammine; ma bensì come gli eteri cloridrici di ammidoalcoli terziari. La fucsina avrebbe perciò il seguente aggruppamento atomico: $(C_6H_4NH_2)_3{\equiv}C{-}Cl$.

Il voler discutere le ragioni che parlano pro e contro ciascuna di queste formole, sarebbe un voler uscire dai limiti imposti dalla

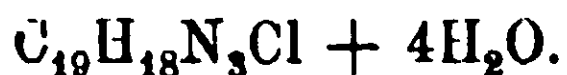
natura di questa nota; io voglio solamente riferire brevemente i risultati di alcune ricerche, i quali potrebbero forse aver qualche valore per decidere la questione della costituzione dei derivati della fucsina.

Il chiarissimo Prof. G. Lunge del politecnico di Zurigo ebbe la cortesia di regalarmi della fucsina chimicamente pura, messa a sua disposizione dal signor Prof. Laubenheimer di Höchst. Ai predetti signori rendo pubblici ringraziamenti per la loro gentilezza.

Dalle formolo suesposte si deduce che la fucsina si dovrebbe comportare rispetto alla corrente elettrica, in due modi essenzialmente diversi. Mentre che la fucsina, secondo le formolo dei due Fischer e di Nietzki, essendo il cloridrato d'una base, dovrebbe essere elettroliticamente dissociata, e quindi conduttrice dell'elettricità, essa non sarebbe invece, secondo il modo di vedere di Rosenstiehl, un elettrolite, analogamente agli altri composti organici. La determinazione della conducibilità elettrica molecolare poteva quindi essere un mezzo per decidere in un senso o nell'altro la questione. Bisogna però osservare che questa sarebbe rimasta insoluta se si fosse constatata una forte dissociazione idrolitica, poichè ciò sarebbe stato possibile tanto con le une quanto con l'altra formola. Infatti è noto che i sali delle basi aromatiche, p. es. il cloridrato d'anilina, in soluzione acquosa oltre ad essere dissociato elettroliticamente, cioè in Cl e $C_6H_5NH_3$, è anche scisso, per l'azione dell'acqua, in anilina ed acido cloridrico. La grandezza della dissociazione idrolitica dei sali di basi deboli, servì anzi a J. Walker [1] come criterio per determinare i coefficienti d'affinità relativi di queste basi. Dall'altra parte, la scomposizione che gli eteri degli alcoli terziari subiscono per mezzo dell'acqua, è un fatto così noto su cui non occorre ch'io mi dilunghi.

Le determinazioni della conducibilità elettrica furono fatte coi metodi e cogli apparecchi noti. La temperatura delle ricerche era 25°, le resistenze sono in unità Siemens.

[1] Zeitsch. f. physik. Chemie **4**, 333.

Conducibilità elettrica molecolare del cloridrato di pararosanilina
$C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$.

V	μ_1	μ_2	μ(Media)
100	45,90	46,04	45,97
200	46,43	46,42	46,43
400	46,94	46,95	46,95

Come si vede, la pararosanilina è una base molto forte. La conducicilità del suo cloridrato è di gran lunga inferiore a quella del cloridrato di chinaldina, la base più forte che J. Walker, abbia studiato. Dall' aumento minimo della conducibilità colla diluizione ne viene di conseguenza che la dissociazione idrolitica, anche se ci fosse, è in ogni modo molto subordinata; poichè se fosse altrimenti, coll'aumentare dell'acqua la quantità delle molecole d'acido cloridrico libere dovrebbe pure aumentare fortemente, ciò che in fatto non ha luogo.

Una misura diretta della dissociazione idrolitica, coi metodi ordinarii, (inversione dello zucchero, saponificazione dell' acetato di metile) non fu possibile per la colorazione intensa della soluzione.

Il comportamento della parafucsina rispetto alla corrente elettrica non solo non viene spiegato dalla formola di Rosenstiehl; ma sta con questa in diretta contraddizione.

Io vorrei notare quì, che al fatto trovato ultimamente da Rosenstiehl [1], che cioè la pararosanilina può fissare quattro molecole d' acido cloridrico e non solamente tre, non si deve dar poi tanto valore come argomento in favore del suo modo di vedere, perchè alcune osservazioni accennano che gli immidoeteri $R{-}C\langle{}^{OR'}_{NH}$ possono pure unirsi a due anzichè ad una sola molecola d' acido cloridrico [2]. Che la formula di Nietzki possa forse spiegare il fatto sopraccennato, meglio di quella di E. e O. Fischer, non lo vorrei considerare come argomento sufficiente per preferire l' una all'altra formola.

[1] Compt. rend. **116**, 194, 1893.
[2] A. Pinner, " Die imidoaether ", pag. 2 e 13. Berlin, R. Oppenheim 1893.

Quelle solamente che ho dimostrato è che l'atomo di cloro della fucsina in soluzione acquosa è allo stato di jone, che ha quindi una funzione affatto differente p. es. dell'atomo di cloro del cloruro di metile.

Infine voglio ancora aggiungere che in soluzione acquosa solamente il sale monoacido della pararosanilina è stabile, e che già il sale biacido è quasi totalmente, per azione del solvente, idroliticamente dissociato. Una soluzione di una molecola di parafucsina e di una d'acido cloridrico, mi diedero i numeri seguenti:

V	μ_1	μ_2	μ(Media)
100	311,6	314,7	313,2
200	346,4	347,0	346,7

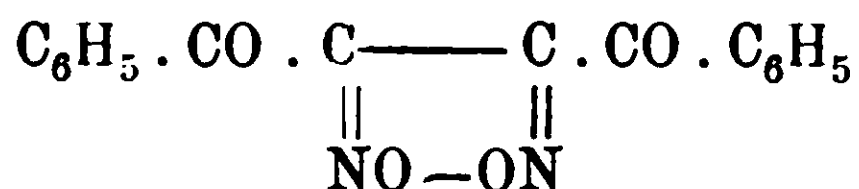
Il significato di questi numeri è facile a comprendersi. In questo caso colla diluizione aumenta pure fortemente la conducibilità, poichè la dissociazione idrolitica del sale biacido è molto forte.

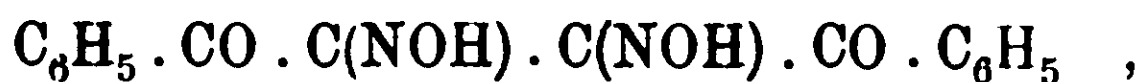
Nuovi studî sopra le sostanze che contengono il gruppo $C_2N_2O_2$;

di A. ANGELI.

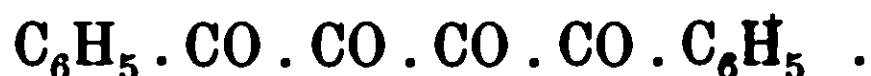
(*Giunta il 6 giugno 1893*).

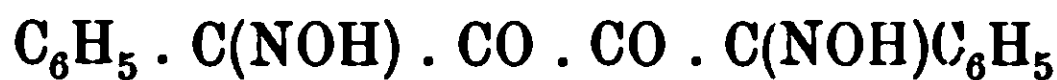
In una precedente comunicazione sullo stesso argomento, ho fatto vedere [1] come dal perossido della dibenzoilgliossima

$$
\begin{array}{c}
C_6H_5 . CO . C \text{———} C . CO . C_6H_5 \\
\quad\quad\quad\quad\ \ \| \quad\quad\ \ \| \\
\quad\quad\quad\quad NO-ON
\end{array}
$$

seguendo il nuovo metodo di riduzione da me proposto, si possa facilmente passare ad una delle diossime

$$C_6H_5 . CO . C(NOH) . C(NOH) . CO . C_6H_5 \quad ,$$

[1] Vedi anche Rend. Accad. Lincei Vol. 2°, I semestre 1893, pag. 38.

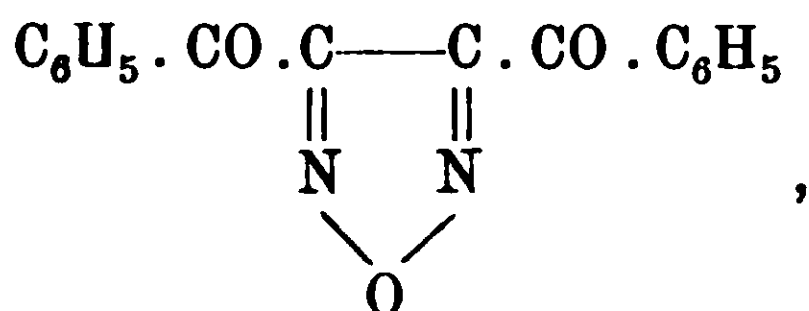
corrispondenti al difeniltetrachetone

$$C_6H_5 . CO . CO . CO . CO . C_6H_5 \quad .$$

La nuova sostanza è isomera a quella descritta da Abenius e Söderbaum [1]

$$C_6H_5 . C(NOH) . CO . CO . C(NOH)C_6H_5$$

per azione dell'idrossilammina sopra il tetrachetone corrispondente; anzi questa rappresenta il solo prodotto che in tal modo si possa ottenere, giacchè come gli accennati chimici fanno osservare, gli altri due carbonili hanno perduto il loro carattere chetonico.

Per mezzo della reazione da me descritta è reso quindi possibile di ottenere diossime che per altra via difficilmente si sarebbero potute preparare.

Quantunque io non mi sia proposto di determinare la configurazione della diossima da me ottenuta, tuttavia tenendo conto della grandissima facilità con cui essa perde una molecola di acqua [2] per dare il dibenzoilazossazolo

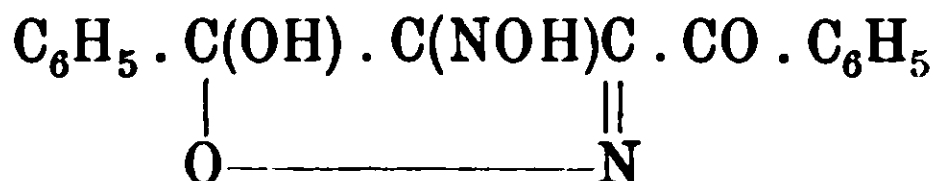
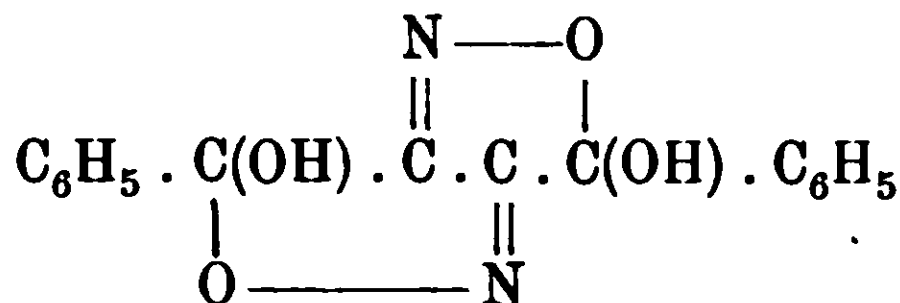
```
C6H5 . CO . C——C . CO . C6H5
            ||    ||
            N     N
             \   /
               O
```

ho fatto fin d'allora osservare, come secondo Hantzsch e Werner, si possa ammettere che ad essa spetti la configurazione

```
C6H5 . CO . C————————C . CO . C6H5
            ||        ||
            N.OH  HO.N
```

Le altre formule

```
C6H5 . C(OH) . C(NOH)C . CO . C6H5
       |              ||
       O——————————————N
```

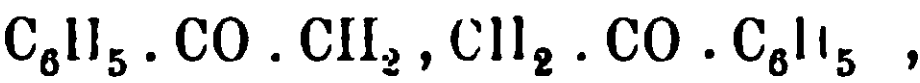
oppure

```
                 N——O
                 ||  |
C6H5 . C(OH) . C . C . C(OH) . C6H5
       |           ||
       O———————————N
```

(1) Berl. Berichte XXV, 3468.

(2) La diossima fonde con sviluppo gassoso; in tal modo si svolge acqua e rimane l'anidride quasi pura.

sono da escludersi, in primo luogo perchè per ossidazione la diossima dà nuovamente il perossido da cui si è partiti, e secondariamente perchè più difficilmente si potrebbe spiegare la formazione dell'anidride che ha il comportamento di un vero dichetone.

Per completare il cenno che ho fatto pel dibenzoilazossazolo, dirò che questa sostanza, dotata di molta stabilità, nel suo abito esterno assomiglia grandemente al difenacilo

$$C_6H_5 . CO . CH_2 , CH_2 . CO . C_6H_5 ,$$

col quale ha comune la proprietà di dare facilmente bei cristalli. Le seguenti misure, che si riferiscono al dibenzoilazossazolo mi vennero gentilmente fornite dal Ch.^{mo} Prof. Negri dell' Università di Genova.

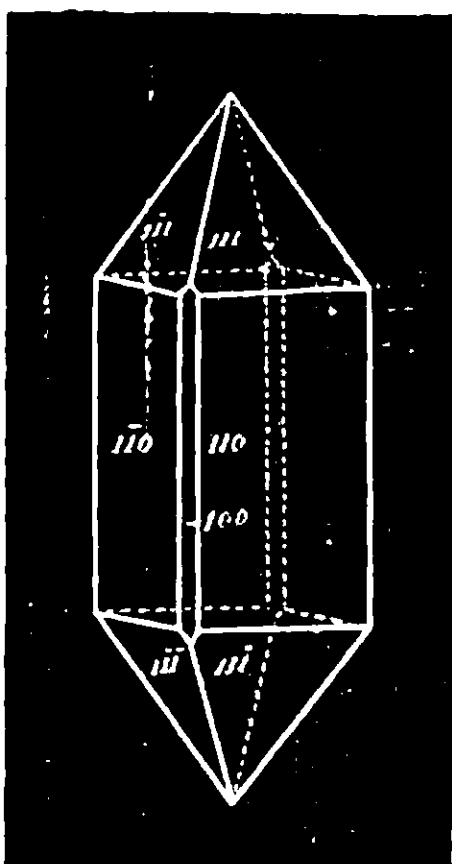
Sistema cristallino : trimetrico

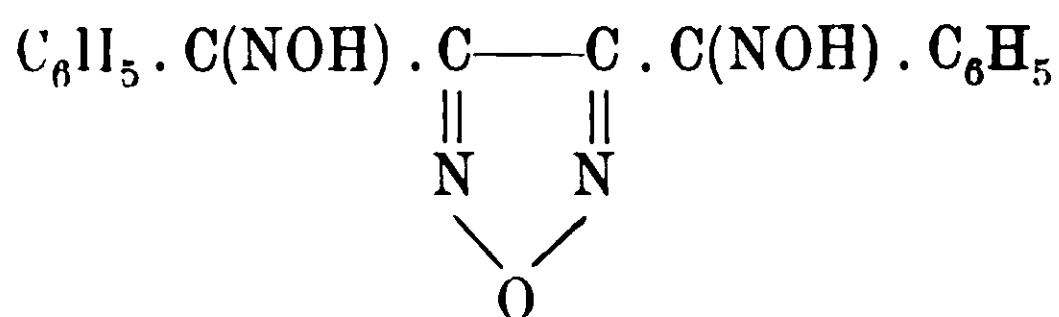
$$a : b : c = 0,82177 : 1 : 1,31043$$

Forme osservate : (110) , (111) , (100).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
110 : 111	25°,44'— 26°,00'	25°,51'	*	12
111 : $1\bar{1}1$	69 ,40 — 69 ,43	69 ,41 $^1/_2$	*	8
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	128 ,20 —128 ,26	128 ,21	128°,18'	7
111 : $\bar{1}11$	88 ,05 — 88 ,07	88 ,06	88 ,06	2
110 : $1\bar{1}1$	79 ,56 — 80 ,16	80 ,03	79 ,57	8
100 : 111		45 ,57	45 ,57	1
110 : $1\bar{1}0$	78,55 — 79 ,11	79 ,01	78 ,49 $^1/_2$	4
110 : $\bar{1}10$	101 ,06 —101 ,21	101 ,11	101 ,10 $^1/_2$	3
100 : 110	39 ,20 — 39 ,31	39 ,25 $^1/_2$	39 ,25	2

Cristalli giallo ranciati, trasparenti, estremamente piccoli, nella

maggior parte dei casi raggruppati in posizione parallela. In generale le faccie sono piane e lucenti e riflettono immagini semplici e nette. I cristallini sono allungati nel senso di [001], le faccie di (110)(111) si presentano costanti e dominanti, mentre quelli di (100) sono rare ed assai strette. Notai in tutti estinzione propria del sistema trimetrico.

Ancora nella precedente comunicazione ho descritto una diossima che si può ottenere dal dibenzoilazossazolo

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C(NOH) . C \text{——} C . C(NOH) . C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad N \\ \diagdown \;\; \diagup \\ O \end{array}$$

ed ho altresì accennato come questa sostanza, per azione del prussiato rosso in soluzione alcalina, dia origine ad una polvere bianchissima.

Mi sono occupato dello studio del nuovo composto ed ho potuto arrivare ad un risultato interessante.

Dirò, prima di tutto, che la nuova sostanza si prepara facilmente disciogliendo la diossima in potassa e quindi aggiungendo, goccia a goccia una soluzione pure concentrata di prussiato rosso, in eccesso. Si separa in tal modo una massa bianca, voluminosa che viene raccolta su filtro e lavata accuratamente con molta acqua. Il nuovo composto è pochissimo solubile nella maggior parte degli ordinari solventi; il xilolo bollente lo discioglie abbastanza facilmente, per raffreddamento, però si separa pochissima sostanza, talchè non è improbabile che in questo modo essa venga parzialmente decomposta.

Per l'analisi ho quindi dovuto partire da prodotti puri, adoperando sempre soluzioni filtrate.

Il prodotto lavato con acqua e seccato nel vuoto fondeva a 221^0 con decomposizione ed all'analisi diede numeri che si accostano a quelli richiesti dalla formola

$$C_{16}H_{11}N_3O_2 \quad .$$

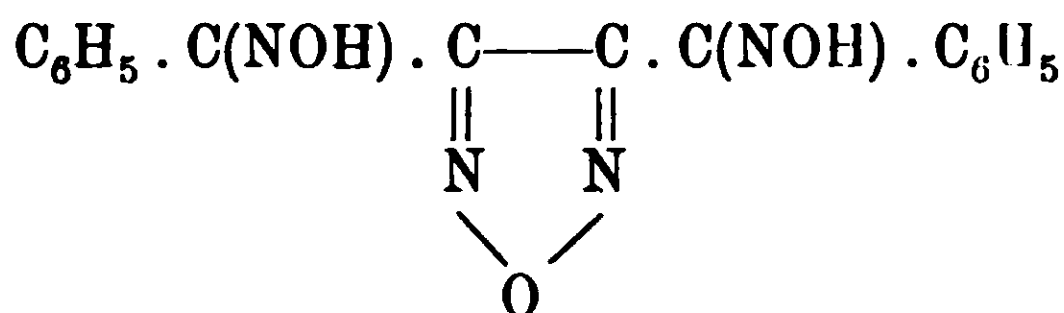
I. gr. 0,1694 di sostanza diedero gr. 0,4280 di CO_2 e gr. 0,0603 di H_2O.

II. gr. 0,1381 di sostanza diedero cc. 17,2 di azoto a 5^0 e 752 mm.

In 100 parti :

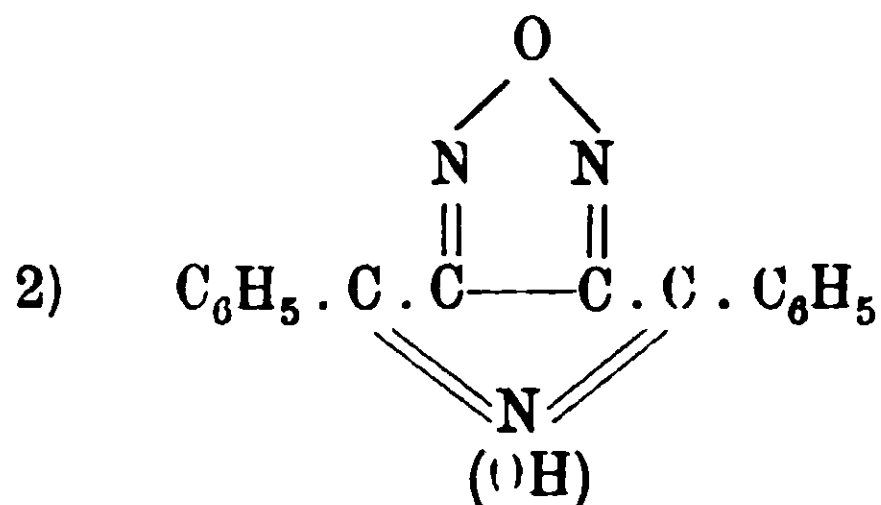
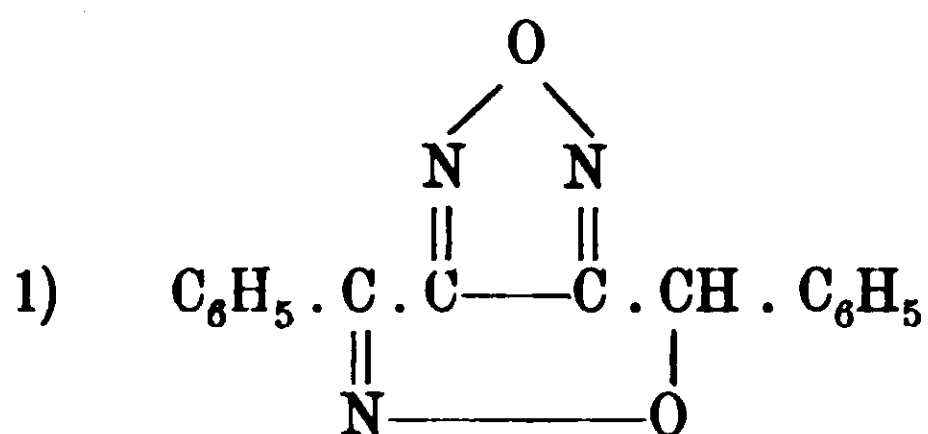
	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	68,80	—	69,31
H	3,95	—	3,97
N	—	15,19	15,16

Come la sua composizione lo indica, questa sostanza differisce dalla primitiva

$$C_6H_5 . C(NOH) . \underset{\underset{O}{N \quad N}}{C \!-\!-\! C} . C(NOH) . C_6H_5$$

per un gruppo NOH in meno.

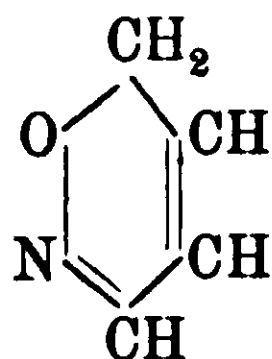
Fra diverse possibili, prendiamo in esame le due seguenti formole, nelle quali è inalterato il gruppo azossazolico :

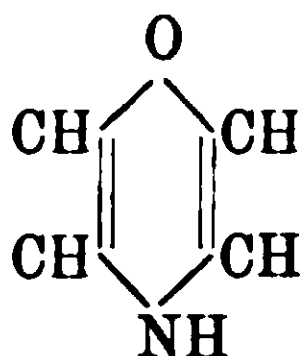
1) $C_6H_5 . C . C\!-\!-\!C . CH . C_6H_5$ (anello $N(O)N$ sopra $C\!-\!-\!C$; $C=N\!-\!-\!O\!-\!CH$ sotto)

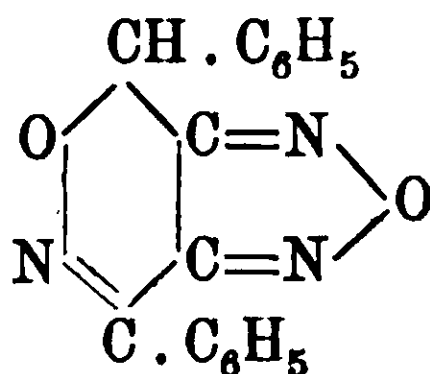
2) $C_6H_5 . C . C\!-\!-\!C . C . C_6H_5$ (anello $N(O)N$ sopra $C\!-\!-\!C$; i due C esterni legati con doppio legame a $N(OH)$ sotto)

La seconda formola, poco verosimile, rappresenterebbe una specie di ammonio, e perciò la sostanza dovrebbe possedere proprietà

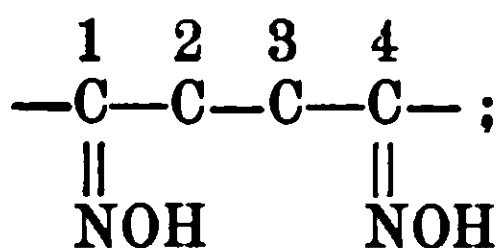
alcaline; essa invece è perfettamente neutra; questa è perciò da scartarsi e più probabile rimane la 1).

Secondo questo modo di vedere il composto in parola si potrebbe considerare come derivato di un nuovo anello chiuso, composto da quattro atomi di carbonio, da un atomo di azoto ed uno di ossigeno

```
       CH2
    O/   \CH
    |     ||
    N\\   /CH
       CH
```

isomero al nucleo fondamentale

```
        O
   CH/    \CH
     ||    ||
   CH\    /CH
       NH
```

di quei derivati che Knorr [1] chiama *osazine*. Per questa ragione propongo di chiamare *isosazina* il nucleo eterociclico da cui deriva la sostanza da me descritta, dimodochè il prodotto in parola si potrebbe considerare come derivato di una diidroisosazina:

```
      CH . C6H5
   O/    \C=N\
   |      |    >O
   N\\   /C=N/
      C . C6H5
```

È probabile che analoghi composti si possono ottenere anche da altre diossime contenenti la catena

```
  1   2   3   4
—C—C—C—C— ;
  ||          ||
 NOH        NOH
```

ma sull'andamento della reazione e sulla natura dei prodotti che

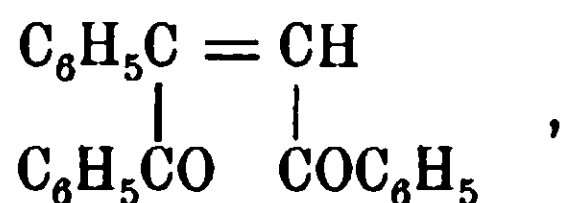
(1) Berl. Berichte XXII, 2081.

in tal modo si potranno formare, avranno senza dubbio influenza i radicali che si troveranno riuniti ai due atomi di carbonio 2) e 3), ed inoltre anche il fatto del trovarsi questi due atomi di carbonio riuniti per semplice o doppio legame.

Riguardo a quest'ultimo caso farò anzitutto osservare che finora sembra non sia stato possibile ottenere le diossime corrispondenti ai dichetoni del tipo

$$R . CO . CH = CH . CO . R_1 .$$

La molecola di queste sostanze infatti per azione dell'idrossilamina, viene facilmente scissa e si ottengono prodotti di tutt' altra natura. Così p. es. Japp e Klingemann [1] hanno dimostrato che dal dibenzoilstirolo

$$\begin{array}{ll} C_6H_5C & = CH \\ \quad | & \quad | \\ C_6H_5CO & COC_6H_5 \end{array} ,$$

per tale trattamento, si elimina un gruppo benzoilico [2].

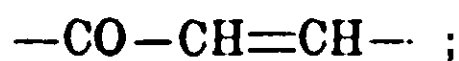
Siccome le diossime degli ortodichetoni

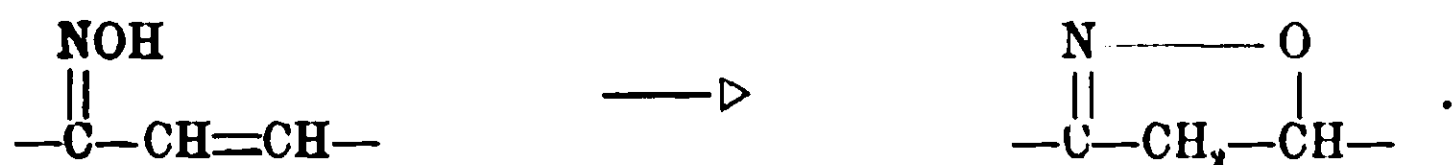
$$\begin{array}{lcl} R . C & \text{———} & C . R_1 \\ \quad \| & & \| \\ \quad N . OH & & N . OH \end{array} ,$$

in generale, si possono facilmente trasformare per azione del prus-

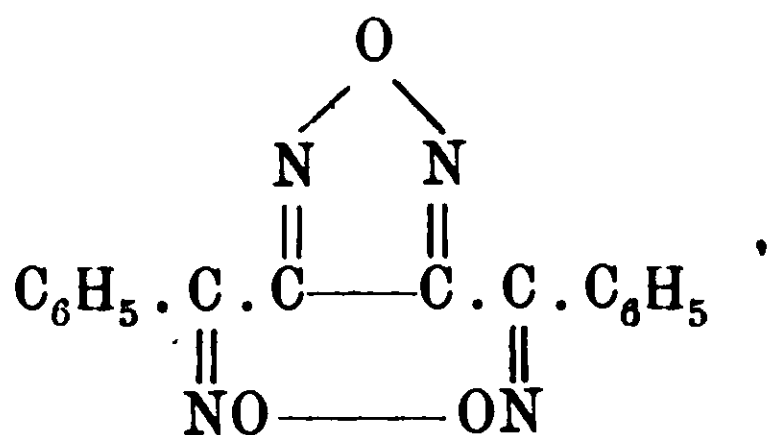
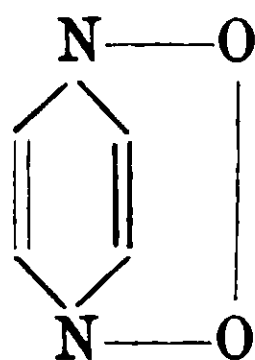
(1) Beri. Berichte, 2880.

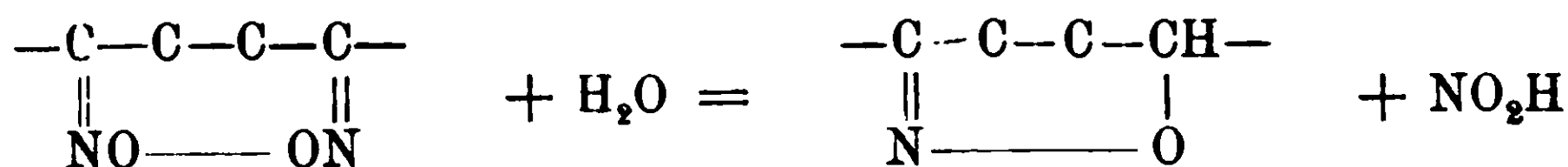
(2) La ragione di questo comportamento anormale a me sembra che debba ricercarsi nel fatto che queste sostanze contengono il gruppo

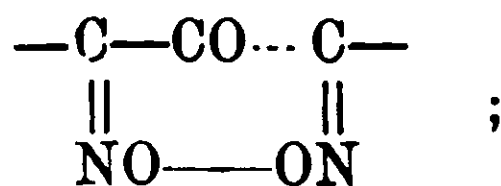
$$—CO—CH{=}CH— ;$$

ora alcuni chetoni contenenti questa catena, come recentemente è stato dimostrato da Stockhausen e Gattermann (Berl. Berichte **25**, 3535), per azione dell' idrossilamina, invece di dare le ossime rispettive forniscono gli isomeri derivati dell'isosazolo:

$$\begin{array}{l} NOH \\ \| \\ —C—CH{=}CH— \end{array} \quad \longrightarrow \quad \begin{array}{l} N \text{———} O \\ \| \qquad\quad | \\ —C—CH_2—CH— \end{array} .$$

Anche nel caso dei dichetoni sopraccennati è quindi probabile che dapprima si formi un composto analogo che poi subisce la scissione.

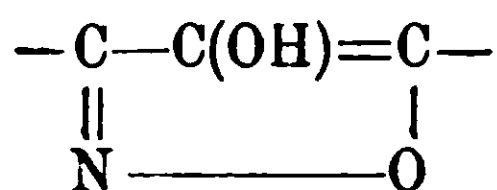
siato rosso nei corrispondenti perossidi, si poteva fino ad un certo punto aspettarsi che anche la diossima del dibenzoilazossazolo, per analogo trattamento dovesse dare un perossido

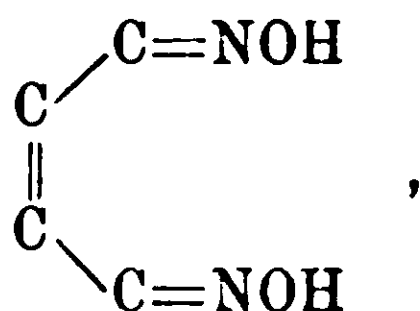
```
                  O
                 / \
                N   N
                ||  ||
$C_6H_5$ . C . C——C . C . $C_6H_5$ ,
           ||          ||
           NO————ON
```

tanto più che questo fatto non sarebbe del tutto privo di analogia. Difatti si sa che molte chinondiossime, per es. la diossima del chinone ordinario, come fecero osservare Nietzki e Kehrmann ([1]), per trattamento con prussiato rosso in soluzione alcalina, perdono con tutta facilità due atomi d' idrogeno per dare composti della forma

Questa trasformazione conduce ad ammettere che anche nel caso da me studiato si formi realmente in una prima fase il perossido, ma che poi questa sostanza, in presenza dell'alcali si decomponga nel seguente modo:

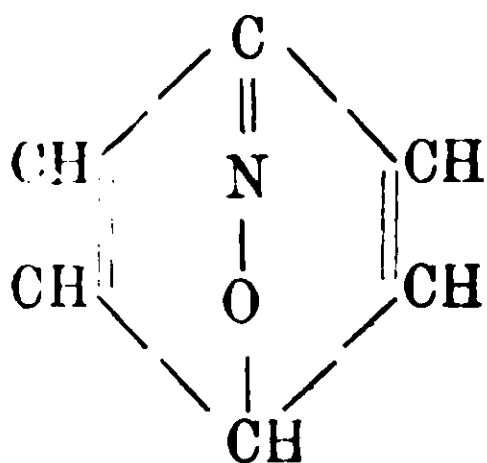
```
—C—C—C—C—                    —C—C—C—CH—
 ||       ||   + H2O  =       ||       |      + NO2H
 NO————ON                     N—————O
```

Un analogo comportamento è stato osservato ultimamente da H. von Pechmann ([2]) riguardo ad un perossido del tipo

```
—C—CO···C—
 ||      ||     ;
 NO——ON
```

([1]) Berl. Berichte XX , 614.
([2]) ibid. XXVI, 997.

la sostanza infatti, per azione degli alcali si trasforma nell' isossazolo

```
—C—C(OH)=C—
 ‖        |
 N————————O
```

Che le chinondiossime si comportino in modo diverso e possano dare perossidi, si può fino ad un certo punto spiegare quando si pensi che gli atomi di carbonio sono disposti in catena chiusa

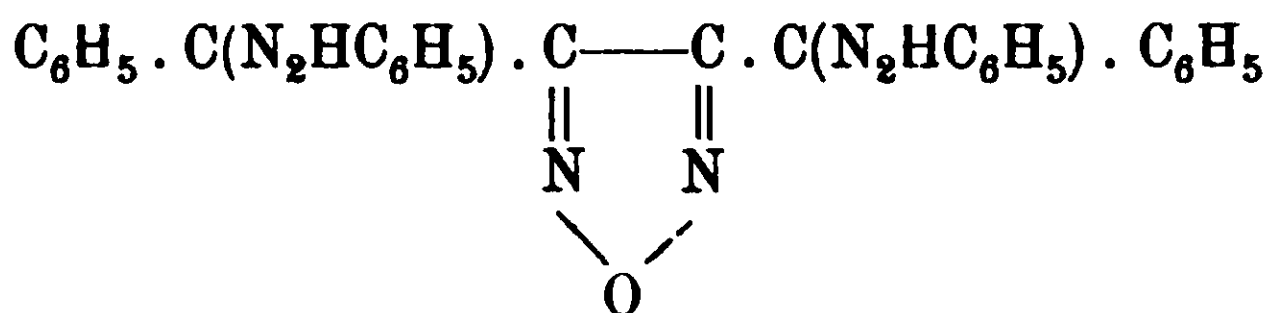
```
  ⁄C=NOH
 C
 ‖          ,
 C
  ⟍C=NOH
```

dimodochè gli atomi di carbonio estremi e perciò anche i due residui isonitrosi, devono in questo caso trovarsi più vicini ; questo fatto rende dunque probabile che i perossidi che da questi composti si possono ottenere presentino anche all'azione degli alcali un maggior grado di stabilità. Essi però sono di gran lunga meno stabili dei perossidi corrispondenti agli ortodichetoni. È noto infatti che i perossidi delle chinondiossime, anche per semplice trattamento con idrossilammina rigenerano le diossime primitive.

Non mi sembra però improbabile, che anche dalle chinondiossime, nelle opportune condizioni, si possano ottenere derivati analoghi a quello da me descritto; in tal modo, dalla chinondiossima si dovrebbe ottenere un composto

che sarebbe isomero al nitrosobenzolo preparato per la prima volta da Bayer [1] ed ultimamente descritto per esteso da Bamberger [2].

(1) Berl. Berichte **7**, 1638.
(2) ibid. **26**, 471.

Si vede quindi che rispetto agli ossidanti, le diossime dei dichetoni presentano un comportamento essenzialmente diverso a seconda della posizione che i residui isonitrosi hanno nella loro molecola; talchè in alcuni casi si potrebbe anche trarre partito di questo fatto come mezzo diagnostico della loro costituzione.

Il dibenzoilazossazolo, oltre che colla diossima, è altresì in grado di reagire con la fenilidrazina per dare un diidrazone

$$\begin{array}{c} C_6H_5 . C(N_2HC_6H_5) . C \text{---} C . C(N_2HC_6H_5) . C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad N \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$$

Questa sostanza si prepara nel miglior modo riscaldando a b. m. il composto con un eccesso di soluzione acetica di fenilidrazina. Diluendo con acqua si separa una sostanza semisolida che dopo qualche tempo diventa cristallina. Il composto viene lavato accuratamente con acqua, seccato nel vuoto e quindi purificato per ripetute cristallizzazioni da un miscuglio di benzolo e di etere petrolico.

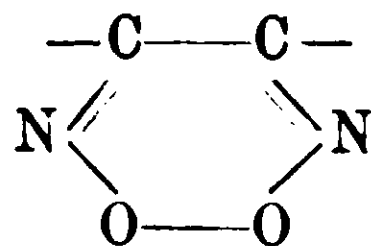
Quando è puro si presenta sotto forma di aghetti gialli, fondenti a 172^0 e che all'analisi diedero i seguenti numeri:

Gr. 0,2264 di sostanza diedero cc. 34 di azoto a 9^0 e 763 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	18,34	18,34

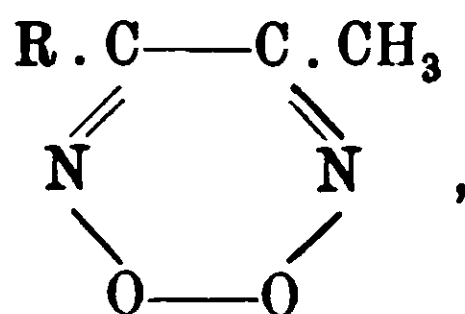
Dopo avere in tal modo stabilito il comportamento delle singole diossime rispetto agli ossidanti, e quello dei perossidi corrispondenti coi mezzi di riduzione, ho rivolte le mie ricerche allo studio dei perossidi delle gliossime, allo scopo principalmente di determinare il grado di stabilità del gruppo [1]

$$\begin{array}{c} \text{---}C\text{---}C\text{---} \\ N \diagup \quad\quad \diagdown N \\ \diagdown \quad\quad \diagup \\ O\text{---}O \end{array}$$

in essi contenuto.

[1] Sarebbe necessario, anche per ragione di brevità, di dare un nome a questo nucleo: prima di farlo attendo però le deliberazioni che la Commissione internazionale prenderà relativamente alla nomenclatura dei composti eterociclici.

Il comportamento chimico dei composti contenenti questo gruppo, finora, si può dire, non era stato oggetto di studio. Si conosceva il loro modo di formazione, ed in pochi casi i prodotti di decomposizione, ma mancavano le prove per poter considerare il gruppo $C_2N_2O_2$ come un nucleo eterociclico speciale.

Per questo motivo ancora l' anno scorso io aveva intrapreso lo studio dei prodotti di ossidazione che si possono ottenere da alcuni derivati aromatici della formola generale [1]:

```
R . C——C . CH3
   //     \\
  N        N   ,
   \      /
    O——O
```

e fin d'allora io ho fatto vedere come in tal modo, operando in soluzione fortemente alcalina, generalmente si formino gli acidi aromatici

$$R . COOH \;;$$

così p. es. partendo dal perossido che si ottiene dall'isosafrolo, ho potuto facilmente avere l'acido piperonilico:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . COOH \;.$$

Operando però nelle opportune condizioni si ottiene invece un'altra sostanza, azotata, che rimane sempre la stessa, qualunque sieno i gruppi che sostituiscono gli atomi d' idrogeno nel residuo R. Lo stesso prodotto si forma infatti p. es. dai perossidi derivanti dall'isosafrolo, bromoisosafrolo, nitroisosafrolo, e così pure da quelli provenienti dall'isapiolo, nitroisapiolo ecc.

Questo fatto conduce necessariamente ad ammettere che la sostanza, un acido, cui in tal modo si arriva, debba precedere origine per distruzione del residuo aromatico.

Per le mie ricerche sono partito dal perossido che si ottiene dall'isosafrolo, il quale, senza dubbio, è il più facilmente accessibile ed il meno costoso.

(1) Gazz. chim. XXII, II, 445; ibid. Angeli e Bartolotti, 498.

A 4 gr. del perossido, sospeso in 800 cc. di acqua bollente, resa leggermente alcalina con qualche goccia di potassa, si fa arrivare poco a poco una soluzione pure bollente di 28 gr. di permanganato disciolto in 1600 cc. d'acqua.

Si riscalda a fuoco diretto fino a che tutto il permanganato è scomparso. Si separa allora il perossido di manganese ed il liquido limpido e quasi incoloro viene concentrato a piccolo volume. Si acidifica con acido solforico o si estrae ripetutamente con etere. Per evaporazione di questo solvente rimane una massa cristallina che si secca nel vuoto affinchè perda la maggior parte dell' umidità e quindi si spreme fra carta asciugante. Il prodotto si discioglie in molto benzolo e si concentra fino a piccolissimo volume. È necessario operare a questo modo, perchè la sostanza trattiene tenacemente un po' di acqua, che solo in tal guisa si riesce ad eliminare completamente. I cristalli vengono poi purificati per ulteriori cristallizzazioni dal benzolo e si ottengono così facilmente grandi aghi appiattiti e privi di colore. La sostanza pura non è molto solubile nel benzolo e nel cloroformio a freddo; è molto solubile nell'acqua, solubilissima nell' alcool, etere, etere acetico, quasi insolubile nell' etere petrolico. Dalle soluzioni acquose concentratissime si separa sotto forma di grandi tavole.

Nei carbonati alcalini si discioglie con viva effervescenza. Il punto di fusione di questa varia a seconda del solvente da cui si separa, oppure se si trova allo stato secco; p. es.:

dal benzolo	fonde	a 47^0
dall'acqua	„	a 62^0
seccata nel nuovo	„	a 92^0

All'analisi della sostanza purificata dal benzolo, e quindi seccata nel vuoto fino a peso costante, si ebbero numeri che conducono alla formola:

$$C_4H_4N_2O_4 \ .$$

I. gr. 0,1821 di sostanza diedero gr. 0,2214 di CO_2 e gr. 0,0500 di H_2O.

II. gr. 0,1828 di sostanza diedero cc. 29,2 di azoto a 7^0 e 763 mm.

Io 100 parti :

	trovato I.	trovato II.	calcolato
C	33,15	—	33,33
H	3,05	—	2,77
N	—	19,63	19,44

Il Prof. Negri ebbe la gentilezza di comunicarmi le seguenti misure che si riferiscono a questa sostanza.

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1{,}73917 : 1 : 0{,}62067$$
$$\beta = 87^{\circ},01'$$

Forme osservate :

(100) , (010) , (001) , (101) , (110) , (210) , (111).

Angoli	Misurati limiti	Misurati medie	Calcolati	n
100 : 001	86°,58'—87°,04'	87°,01'	•	10
100 : 111	70 ,43 —70 ,53	70 ,49	•	12
111 : 001	34 ,59 —35 ,09	35 ,04	•	6
111 : 110	53 ,24 —53 ,32	53 ,26	53°,27'	4
111 : $\bar{1}$10	74 ,19 —74 ,38	74 ,25	74 ,28	4
111 : 1$\bar{1}$1	59 ,48 —59 ,57	59 ,54	59 ,45	7
111 : 010	59 ,57 —60 ,10	60 ,03 ½	60 ,08	2
100 : 210		41 ,06	40 ,58	1
210 : 010		48 ,58	49 ,02	1
100 : 110	60 ,03 —60 ,15	60 ,10	60 ,04	6
110 : 010	29 ,55 —30 ,10	30 ,01	29 ,56	3
110 : $\bar{1}$10	59 ,35 —60 ,00	59 ,46	59 ,52	5
$\bar{1}\bar{1}$0 : 001	91 ,24 —91 ,32	91 ,30	91 ,29	6
101 : 001			19 ,17	
101 : 110			79 ,06	
101 : 210			73 ,22	

I cristalli sono incolori, trasparenti, di dimensioni esigue; appena estratti dal solvente, acqua, presentano faccie lucenti, che al goniometro nella maggior parte dei casi riflettono immagini semplici e nette, però, dopo poche ore, si appannano e non si prestano più allo studio. Generalmente i cristalli sono laminari secondo (100) ed allungati nel senso di [001] Fig. 1, talvolta però, per la notevole differenza di estensione fra le faccie di (111), assumono abito triclino, Fig. 2. Le forme costantemente presenti, sono: (100), (110), (111), (001); frequente osservai la (010) con facce assai subordinate, rara la (210), (101). Quest' ultima forma possiede facce strette e corrose e fu determinata dalle zone [100:001] [111 : $1\bar{1}1$]. La (001) è sovente striata parallelamente a [(111):(001)]. Attraverso (100) esce un asse ottico.

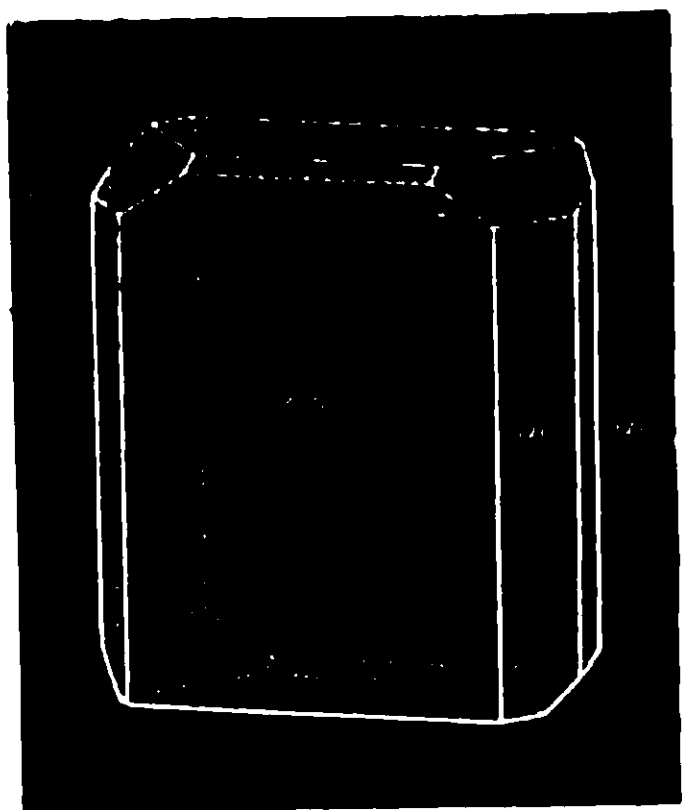
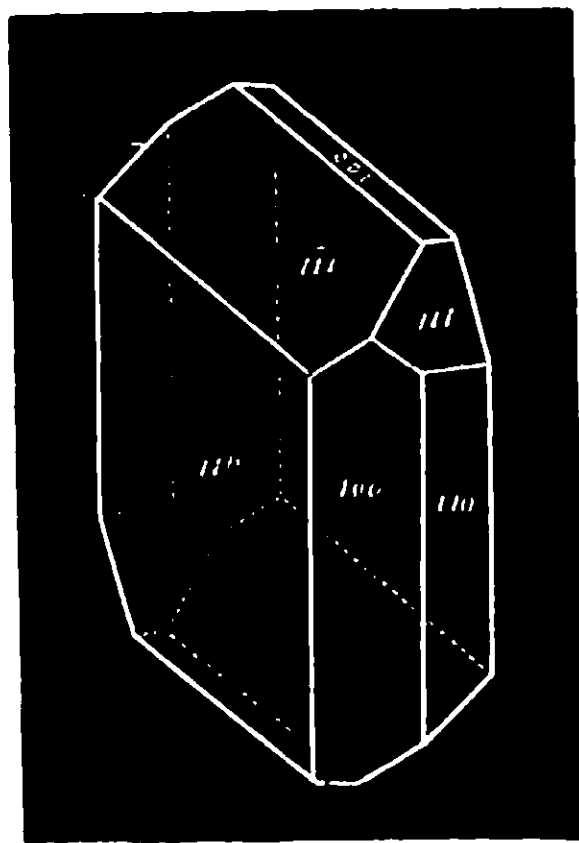



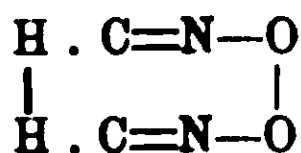
Fig. 1

Fig. 2

Dal benzolo, il nuovo acido si separa con notevole quantità di solvente di cristallizzazione; all'aria però i cristalli, dapprima trasparentissimi, facilmente sfioriscono e si fanno opachi; per questo motivo non mi è stato possibile di determinare esattamente la quantità di benzolo che essi possono trattenere.

Il sale d'argento si presenta sotto forma di una polvere bianca che all'aria annerisce. Quando è secco deflagra vivamente per riscaldamento ed esplode con la percussione (1),

(1) Questo fatto parlerebbe in favore di coloro che ammettono che l'acido fulminico abbia la struttura

$$\begin{array}{l} H\,.\,C{=}N{-}O \\ \quad\;\, | \qquad\quad | \\ H\,.\,C{=}N{-}O \end{array}$$

Scholl però (Habilitationsschrift, München u. Leipzig 1893) giustamente preferi-

Considerando la costituzione del composto da cui si è partiti, sorge naturale l'idea che il nuovo acido si formi con scissione dell'anello aromatico, nel senso rappresentato dallo schema

dimodochè potrebbe avere la costituzione:

$$
\begin{array}{c}
CH_3\,.\,C{-}C\,.\,COOH \\
N \qquad N \\
O{-}O
\end{array}
$$

Per dimostrare l' esattezza di questa struttura ho seguito una via indiretta che conduce subito alla soluzione del problema.

Era prevedibile infatti che lo stesso acido dovesse potersi ottenere anche sinteticamente, partendo p. es. dall' acido α-β-diisonitrosobutirrico di M. Ceresole e G. Koeckert [1] (acido metilsingliossimcarbonico di Nussberger [2]):

$$
\begin{array}{ll}
CH_3\,.\,C{-\!-\!-}C\,.\,COOH \\
\quad\;\, \| \qquad\quad \| \\
\quad N.OH \;\; HO.N
\end{array}
$$

Il prodotto da me ottenuto differisce, come si vede, da quest'ultimo per una molecola d'idrogeno in meno. Si trattava quindi di ossidarlo.

eoe la formola di Steiner

$$
\begin{array}{l}
C{=}NOH \\
\| \\
C{=}NOH
\end{array}
$$

secondo la quale l'acido fulminico rappresenterebbe la diossima del dicarbonile CO=CO, ancora sconosciuto.

(1) Berl. Berichte XVII, 89.

(2) ibid. XXV, 2142.

L' acido diisonitrosobutirrico venne preparato seguendo esattamente la prescrizione data da Nussberger, per azione dell' idrossilamina sopra l' etere isonitrosoacetacetico; ho saponificato l'etere con soda concentrata e l' acido ottenuto venne lavato con cloroformio.

L'azione del prussiato rosso che, in generale, effettua assai bene questo genere di ossidazione, sopra la soluzione alcalina del sale non mi ha dato buoni risultati.

Ho raggiunto invece lo scopo impiegando l'acido nitrico. Versando l'acido diisonitrosobutirrico in acido nitrico (d = 1,45), raffreddato con neve, esso si discioglie colorando il liquido in rosso bruno e contemporaneamente si sviluppano vapori rossi in grande copia. Si neutralizza la maggior parte dell' acido con carbonato sodico e si estrae con etere. Si ottiene in tal modo una sostanza, che purificata nel modo sopra indicato, si mostra perfettamente identica a quella ottenuta per l'altra via.

Gr. 0,1885 di sostanza diedero cc. 31 di azoto a 10° e 751 mm.

In 100 parti :

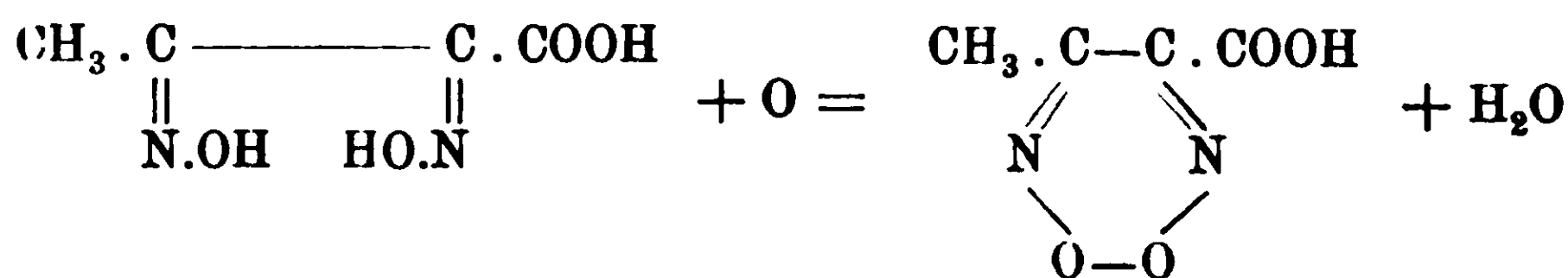
	trovato	calcolato per $C_4H_4N_2O_4$
N	19,68	19,44

La natura di questo prodotto porta inoltre, come si vede, una nuova conferma alla formola di struttura, che io ho assegnato alle sostanze :

$$R . C_3H_3 . N_2O_2$$

che si ottengono per azione dell' acido nitroso sopra i composti non saturi a catena laterale propenilica.

La formazione del nuovo acido, dall' acido diisonitrosobutirrico, si può rappresentare con l'eguaglianza :

$$\begin{matrix} CH_3 . C & \text{———} & C . COOH \\ \| & & \| \\ N.OH & & HO.N \end{matrix} + O = \begin{matrix} CH_3 . C & \text{—} & C . COOH \\ // & & \backslash\backslash \\ N & & N \\ \backslash & & / \\ O & \text{—} & O \end{matrix} + H_2O$$

È notevole il fatto, che le sostanze contenenti il gruppo $C_2N_2O_2$, le quali si mostrano così sensibili all'azione dei riducenti, presen-

tino invece all' azione degli agenti ossidanti una stabilità che è superiore a quella del nucleo aromatico.

Ciò dimostra come realmente la combinazione $C_2N_2O_2$ ha i caratteri di uno speciale nucleo eterociclico.

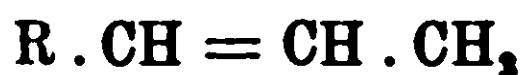
Bologna. Laboratorio di chimica generale, maggio 1893.

Sopra il diisonitrosobromoisosafrolo;

nota di ERNESTO LEVI.

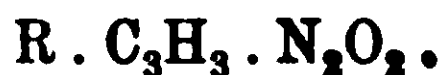
(*Giunta il 13 giugno 1893*).

Come è stato dimostrato dal Dott. Angeli (1) i composti aromatici a catena propenilica

$$R.CH=CH.CH_3$$

che contengono cioè il doppio legame vicino al residuo fenico sono in grado di addizionare facilmente l' acido nitroso per dare i nitrositi

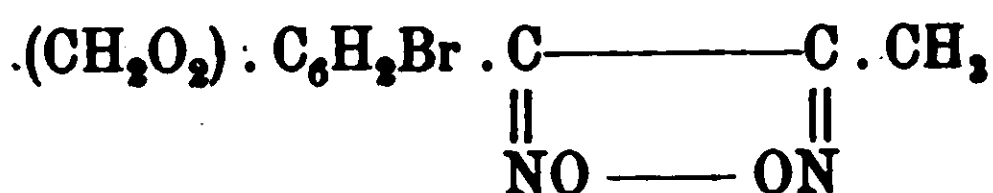
$$R.C_3H_5.N_2O_3$$

ed i corrispondenti derivati anidridici

$$R.C_3H_3.N_2O_2.$$

Questi composti sono stati studiati estesamente dal Dott. Angeli, il quale ne ha determinato la struttura, valendosi segnatamente di quei corpi che si ottengono dall' isosafrolo (2). Allo scopo di vedere quale influenza esercita la presenza del bromo nel radicale aromatico, sui caratteri e le trasformazioni di questi nitrosoderivati, ho studiato in seguito ad invito del Dott. Angeli i prodotti di riduzione del perossido del diisonitrosobromoisosafrolo.

(1) Questa Gazz. 22, II, 325.
(2) " " 22, II, 445.

Questo corpo ha la formola:

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) : C_6H_2Br . C\text{———}C . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NO\text{——}ON \end{array}$$

e per riduzione con zinco ed acido acetico, usando le dovute cautele, addiziona facilmente due atomi di idrogeno e dà una diossima la quale ha probabilmente la configurazione:

$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) . C_6H_2Br . C\text{————}C . CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad NOH \qquad HON \end{array} ,$$

corrispondenti cioè a quella ottenuta direttamente dal perossido del diisonitrosoisosafrolo e che si può perciò chiamare *α-diisonitrosobromoisosafrolo*.

Per trattamento con anidride acetica si ottiene facilmente il diacetato

$$C_{10}H_7BrN_2O_2(CO . CH_3)_2$$

molto più stabile che il diacetato del perossido del diisonitrosoisosafrolo, poichè le soluzioni alcooliche lasciate per molto tempo a se stesse, oppure per prolungata ebollizione non si alterano. Si ottiene invece con tutta facilità il furazano per trattamento con potassa. Dalle acque madri del diacetato si deposita un corpo, che fonde verso 105°, che non ho potuto analizzare e che molto probabilmente sarà il nitrile dell'acido bromopiperonilico.

Questa diossima ridà, come la maggior parte delle diossime, il perossido primitivo quando venga trattata con prussiato rosso.

Parte sperimentale.

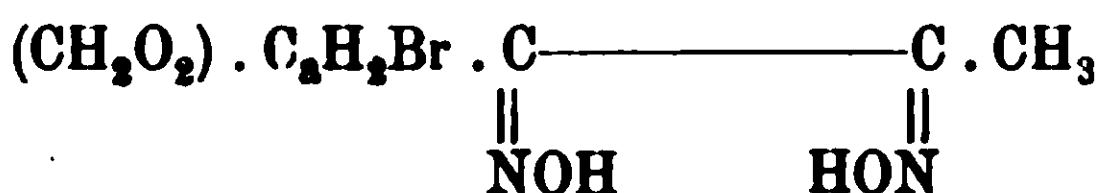
Perossido del diisonitrosobromoisosafrolo.

Il bromoperossido, già descritto da Angeli ([1]), venne preparato sciogliendo il perossido dell'isosafrolo in acido acetico glaciale e

([1]) Questa Gazz **22**, II, 473.

facendo agire a caldo sopra di esso una uguale quantità di bromo. Si lascia per circa un' ora a bagno maria, quindi si tratta con anidride solforosa per togliere l' eccesso di bromo. Si deposita in generale una sostanza bruna, che si filtra e si lava con molta acqua, e che cristallizza in generale molto bene dall'alcool quando sia stata prima trattata a caldo con nero animale. Dalle acque madri per aggiunta di acqua se ne deposita ancora una certa quantità. Fonde a 115°.

α-diisonitrosobromoisosafrolo.

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2).C_6H_2Br.\underset{\underset{\displaystyle NOH}{\|}}{C} \text{------------} \underset{\underset{\displaystyle HON}{\|}}{C}.CH_3
\end{array}
$$

Gr. 4 di bromoperossido si disciolgono a caldo in 45 cc. di alcool e vi si aggiunge 6 gr. di polvere di zinco. Alla soluzione mantenuta tiepida si aggiunge goccia a goccia gr. 1,12 di acido acetico glaciale diluito con qualche cc. di alcool. Terminata l'aggiunta dell' acido, si separa alla pompa la polvere di zinco adoperata in eccesso. Il liquido filtrato si svapora a bagno maria in modo da scacciare la maggior parte dell'alcool. Il residuo colorato appena in giallo bruno viene trattato con qualche goccia di acido cloridrico diluito allo scopo di eliminare traccio di ossido di zinco che passano durante la filtrazione. Per aggiunta di acqua la massa sciroppposa non tarda a rapprendersi in bei cristalli, cho vengono purificati sciogliendoli nell'etere acetico e precipitandoli con benzolo od etere petrolico.

Si ottengono così magnifici cristalli incolori, splendenti, che rifrangono fortemente la luce. Fondeva 186°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_4 \ .$$

Gr. 0,2606 di sostanza diedero gr. 0,38 di CO_2 e gr. 0,0816 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{10}N_2O_4$
C	39,76	39,86
H	3,44	2,99

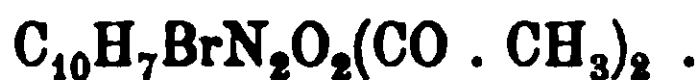
Ho cercato di ottenere la diossima isomera, riscaldando in bagno d' olio ad una temperatura di poco superiore a 186°; in tal modo però si decompone rapidamente e lascia come residuo una massa carboniosa.

Dalla diossima ricristallizzata e lasciata per molto tempo in soluzione nell' etere petrolico ho ottenuto una sostanza insolubile nella potassa acquosa, che non viene alterata dalla potassa alcoolica e che fonde verso 105°. Avendo di questa una troppo piccola quantità non ho potuto nè purificarla, nè analizzarla, ma ho trovato che possiede tutti i caratteri del furazano.

La diossima è solubilissima nell' alcool anche a freddo, è facilmente solubile a caldo nell' etere acetico, poco nel benzolo e nell' etere petrolico. Si discioglie negli alcali e per trattamento con anidride acetica si trasforma nel

Derivato acetilico.

Questo composto viene preparato disciogliendo la sostanza in 3-4 volte il suo peso di anidride acetica riscaldando dolcemente a bagno maria. La soluzione limpida viene raffreddata e trattata quindi con carbonato di sodio allo scopo di eliminare l' eccesso dell' anidride. Resta indisciolta in tal modo una sostanza bianca che viene purificata cristallizzandola dall'alcool; quando è pura si presenta sotto forma di grandi squame bianche, che fondono a 147°. Una determinazione di azoto diede numeri, che concordano colla formola

$$C_{10}H_7BrN_2O_2(CO \, . \, CH_3)_2 \, .$$

Gr. 0,2338 di sostanza seccata nel vuoto diedero cc. 15,4 d'azoto misurati a 17°,6 e 758 mm.

In 100 parti :

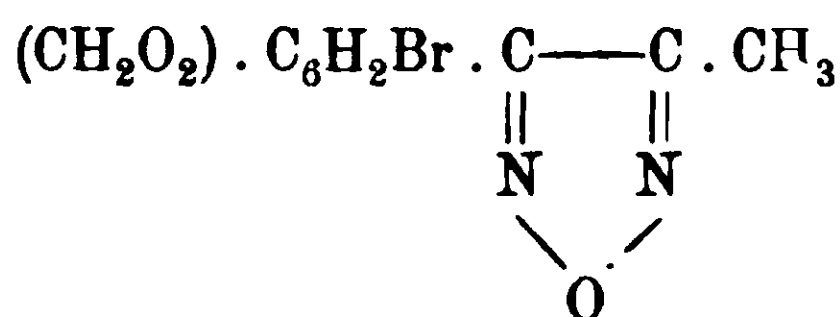
	trovato	calcolato
N	7,75	7,27

Questa sostanza è abbastanza solubile negli ordinari solventi, e dalle soluzioni alcooliche si depone lentamente un composto che non ho potuto studiare avendone ottenuta una quantità troppo

piccola, fonde a 105° ed è probabile che sia il nitrile dell' acido bromopiperonilico.

Il derivato acetilico fatto bollire a lungo con alcool rimane inalterato; trattato a freddo con potassa in parte si saponifica dando l' ossima, il che è provato dal precipitato che si ottiene trattando la soluzione con ferrocianuro potassio, la maggior parte però dà un corpo che fonde esattamente a 120-121° e che senza dubbio è il furazano.

Anidride del diisonitrobromoisosafrolo. (Furazano).

$$(CH_2O_2) . C_6H_2Br . C \text{---} C . CH_3$$
$$\| \quad \|$$
$$N \quad N$$
$$\diagdown \ \diagup$$
$$O$$

Ho preparato questo composto trattando la soluzione dell'anidride del diisonitrosoisosafrolo nell' acido acetico glaciale col bromo. Si aggiungono gr. 3 di bromo diluito con poco acido acetico glaciale alla soluzione acetica di 2 gr. dell'anidride. Si tratta con anidride solforosa, si aggiunge acqua, si filtra e si cristallizza dall' alcool. Fonde a 120-121°.

Una determinazione di azoto dette numeri concordanti colla formola suindicata.

Gr. 0,2438 di sostanza danno 20,2 cc. di azoto misurati a 18°,4 ed a 762,8 mm.

trovato	calcolato per $C_{10}H_7BrN_2O_3$
9.78	9,89

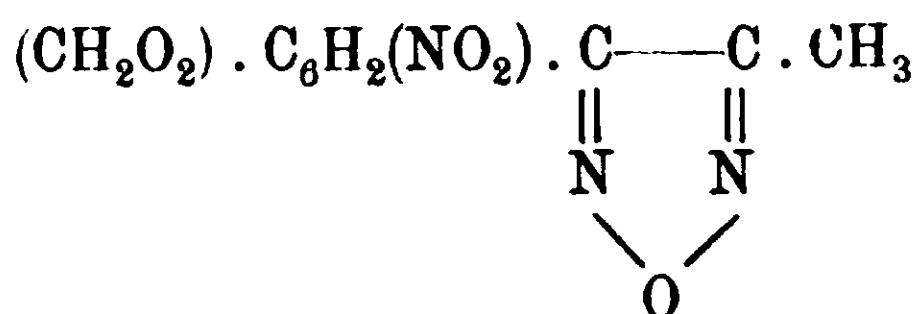
È insolubile nella potassa.

Anidride del diisonitrosonitroisosafrolo.

Per preparare questo corpo si tratta l'anidride del diisonitrosoisosafrolo con acido nitrico concentrato (d = 1,45) raffreddando con acqua. Durante la reazione è necessario agitare continuamente l'acido, il quale sviluppa una grande quantità di ipoazotide, e diventa sempre più colorato. Compiuta la reazione si versa il liquido

a piccole porzioni in molta acqua agitando continuamente e si ottiene in tal modo un precipitato voluminoso che si rapprende in una massa giallo bruna cristallina. È molto stabile e dall' alcool cristallizza in bellissimi prismi splendenti. Fonde a 101-102°. Il rendimento è quasi teorico.

Una determinazione di azoto dette numeri che conducono alla formola

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2) . C_6H_2(NO_2) . C\!-\!\!-\!\!-C . CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad N \quad\; N \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagdown \; \diagup \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; O
\end{array}
$$

Gr. 0,2922 di sostanza seccata nel vuoto diedero 42,8 cc. di azoto misurati a 19°,5 e 762 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_7O_5N_3$
N	17,21	16,86

Le esperienze quì descritte dimostrano che la presenza del bromo nel radicale aromatico del perossido del diisonitrosoisosafrolo non determina nessuna rilevante differenza nel comportamento di questo corpo.

Il derivato bromurato ha un contegno perfettamente corrispondente a quello di tutti gli altri perossidi di diossime studiati recentemente dall'Angeli.

Mi riservo di studiare ulteriormente questa sostanza.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, Giugno 1893.

Sopra un notevole caso di accrescimento anomalo nel potere rifrangente delle basi feniliche ;

nota di F. ZECCHINI.

(*Giunta il 2 giugno 1893*).

Di mano in mano che va accumulandosi il materiale esperimentale sul potere rifrangente dei composti organici e più si vede

che questa proprietà è ben lungi dal potersi considerare come una proprietà additiva: anche in quei casi in cui ci sarebbe da aspettarsi che la regola della somma dovesse verificarsi con esattezza si notano invece delle anomalie profonde, anomalie che non possono prevedersi nè spiegarsi colle formule ordinarie di struttura. Specialmente poi s'incontra spesso quel fatto, messo in rilievo per la prima volta dal prof. Nasini, che allorquando si uniscono insieme direttamente dei gruppi dotati di forte potere rifrangente si ha una esaltazione più o meno grande nella rifrazione e nella dispersione.

Un notevole caso di questa esaltazione nel potere rifrangente lo presentano la monofenilammina (anilina) e la di- e la trifenilammina.

La prima di queste sostanze è già stata studiata da diversi esperimentatori (Gladstone, Brühl) e quindi io mi sono limitato semplicemente a calcolare in base alle loro esperienze il potere rifrangente rispetto alla riga D: le altre due sostanze le ho studiate in soluzione benzolica rispetto alla luce del sodio adoperando un eccellente rifrattometro totale del Pulfrich costruito dal signor Max Wolz in Bonn. Il benzolo da me adoperato aveva le seguenti costanti ottiche:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}56931\ ; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} = 0{,}33413\ .$$

Difenilammina $(C_6H_5)_2HN$. Fu purificata per cristallizzazioni ripetute: fondova a 54°. Furono esaminate due soluzioni:

I. percentuale 16,948; $\mu_D = 1{,}53054$; $d^{11}_4 = 0{,}92222$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}57528; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}33523.$$

II. percentuale 16,678; $\mu_D = 1{,}52894$; $d_4^{11,2} = 0{,}91945$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}57526; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}33538.$$

Trifenilammina $(C_6B_5)_3N$. Proveniva dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: fu purificata per cristallizzazioni ripetute: fondeva a 127°: furono esaminate due soluzioni:

I. percentuale 13,998; $\mu_D = 1{,}52467$; $= d_4^{14,1} = 0{,}91257$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}57493; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d}\ (\text{soluzione}) = 0{,}33564.$$

II. percentuale 9,901; $\mu_D = 1,52024$; $d_4^{10,5} = 0,90738$;

$$\frac{\mu_D - 1}{d} \text{ (soluzione)} = 0,57334; \quad \frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} \text{ (soluzione)} = 0,33517.$$

Nella seguente tabella sono riuniti i dati che ci interessano: per l'anilina ho presi i valori del Brühl: per la di- e la trifenilammina i valori medi: del resto le differenze sono piccolissime:

	$\frac{\mu_D - 1}{d}$	$p\frac{\mu_D - 1}{D}$	Rifrazione atomica di N (Formula n)		$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	$p\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$	Rifrazione atomica di N (Formula n^2)	
Anilina $C_6H_5 . H_2N$ . .	0,57389	53,37	6,90	7,46	0,32864	30,56	3,07	3,38
Difenilammina $(C_6H_5)_2HN$	0,60379	102,04	13,61	14,65	0,34094	57,62	5,81	6,41
Trifenilammina $(C_6H_5)_3N$	0,60978	149,40	18,81	20,49	0,34474	84,46	8,32	9,22

Il potere rifrangente dell' azoto è stato calcolato in due modi: o in base alle costanti atomiche degli elementi calcolate da me per la formula n (1), e dal Conrady per la formula n^2 (2): questi valori sono quelli della 1ª sottocolonna: oppure prendendo pel fenile il valore che si ottiene togliendo dal potere rifrangente molecolare del benzolo quello di un atomo d' idrogeno: per il benzolo mi riferii alle esperienze del Brühl.

È evidente che il potere rifrangente dell'azoto nella difenilammina è circa il doppio e nella trifenilammina circa il triplo di quello che è nella monofenilammina; e ciò tanto per la formula n che per la formula n^2. L' accordo si può dire eccellente se si considera che la difenilammina e la trifenilammina sono state esaminate in soluzione. È, credo, il primo esempio di una legge di multiplicità nel potere rifrangente di un elemento. Nelle basi della serie grassa un tal fatto non si

(1) F. Zecchini, " Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio ". Gazz. chim. T. XXII, 2, pag. 592. Anno 1892.

(2) Zeitschrift für physikalische Chemie. Bd. III, pag. 210. Anno 1889.

riscontra: infatti esaminando la mono-, la di- e la trietilammina, la mono-, la di- e la tripropilammina, studiate dal Gladstone, si deducono per l'azoto dei valori che possono ritenersi come uguali.

		$P\frac{\mu_A-1}{d}$	Rifrazione atomica di N
Etilammina	$C_2H_5 . H_2N$	24,47	5,37
Dietilammina	$(C_2H_5)_2HN$	39,36	5,06
Trietilammina	$(C_2H_5)_3N$	54,62	5,12
Propilammina	$C_3H_7 . H_2 . N$	31,57	4,87
Dipropilammina	$(C_3H_7)_2NH$	54,80	5,30
Tripropilammina	$(C_3H_7)_3N$	77,91	5,61

Il Gladstone esaminando l'anilina, la metil e la dimetianilina aveva osservato che il potere rifrangente va un po' aumentando: ecco i numeri del Gladstone:

		$P\frac{\mu_A-1}{d}$	Differenza	Rifrazione atomica di N
Anilina	$C_6H_5 . H_2N$	52,09		5,79
			8,36	
Monometilanilina	$C_6H_5CH_3HN$	60,45		6,85
			8,51	
Dimetilanilina	$C_6H_5(CH_3)_2N$	68,96		7,46

Si vede che il valore per l'azoto va crescendo e crescendo va pure la differenza corrispondente a CH_2 che dovrebbe essere 7,6: questo fatto è analogo a quello scoperto da me, solo che, nel caso delle basi polifeniliche, gli aumenti sono enormi e seguono abbastanza bene un andamento regolare di multiplicità.

Se alla rifrazione molecolare della difenilammina aggiungiamo quella atomica dell'idrogeno e deduciamo poi dalla somma quella dell'anilina noi otteniamo pel gruppo fenile i valore 50,14 (formula *n*), 28,11 (formula n^2): ripetendo questo calcolo per la trifenil e la difenilammina noi otteniamo i valori 48,83 (formula *n*) e 27,89 (formula n^2): comparando in ugual modo la trifenilammina e l'anilina si hanno i valori 49,47 e 28,00: il valore del fenile che si deduce dal benzolo è 42,97 (formula *n*) e 25,08 (formula n^2), e quello che si calcola colle solite costanti è rispetti-

vamente 43,54 e 25,38 : appare evidente che l' introduzione del primo gruppo fenile nell' anilina porta con sè un forte aumento nel potere rifrangente, mentre l'introduzione del secondo, se porta pure un aumento rispetto al valore calcolato del fenile o a quello che esso ha nel benzolo, non porta invece aumento, ma piuttosto una piccola diminuzione, che può essere dovuta forse agli errori di esperienza, rispetto a quello che esso ha nella difenilammina.

Io non attribuisco una grande importanza, sino a che non siensi scoperti nuovi fatti, all'avere l'azoto nelle tre basi rifrazioni atomiche multiple: bisognerebbe ammettere che soltanto l' azoto cambi di rifrazione e che invece il gruppo fenile resti inalterato, la qual cosa non è probabile. Può darsi che si tratti quì di una esaltazione nel potere rifrangente dovuta alla vicinanza dei gruppi fenilici : però vi è questo di notevole che l' accrescimento si ha sebbene i gruppi non sieno uniti fra di loro direttamente, ma uniti invece all'azoto: pel solito come è noto questi aumenti anomali si notano quando atomi o gruppi aventi forte potere rifrangente si uniscono direttamente fra loro; anche è da aggiungersi che se fosse causa esclusiva dell' aumento il condensarsi del fenile nella molecola, si avrebbe dovuto avere un aumento notevole per l' introduzione del terzo fenile. Ad ogni modo ho creduto opportuno di pubblicare i risultati delle mie esperienze adesso che questi casi di esaltazione nel potere rifrangente, di *cooperative action* come l' ha chiamata ultimamente l' Armstrong (1), vengono discussi e studiati (2).

Padova. Istituto chimico dell'Università. Marzo 1893.

---

(1) Prooeedings of the chem. Society, 2 marzo 1893.

(2) Debbo aggiungere che il Brühl studiò la metildifenilammina per la quale trovò un forte potere rifrangente (Liebig's Annalem CCXXXV, pag. 7) e che il Gladstone studiò pure la stessa sostanza e la confrontò con la benzilanilina, la quale ha un potere rifrangente un po' minore (Journ. Chem. Society LIX, pag. 298).

Stereochimica o motochimica?

di E. MOLINARI.

(*Giunta il 10 maggio 1893*).

Da un punto di vista puramente teorico si potrebbe dividere lo sviluppo della chimica moderna in tre fasi storicamente importanti. Nella prima, da Lavoisier sino al 1857, gli sforzi dei più grandi chimici (Berzelius, Liebig, Dumas, Laurent, Gerhardt, Wöhler ecc.) furono rivolti all'analisi, alla preparazione e determinazione del comportamento dei singoli corpi naturali conosciuti. Si caratterizzarono come individui, precisandone le proprietà e la grandezza molecolare, per poi spiegare, colla geniale teoria dei radicali composti, le funzioni di molti gruppi atomici nell'interno delle molecole, venendo in tal modo a spiegare tanti casi di isomeria sin allora inesplicabili.

La seconda fase cominciò quando il Kekulé emise la sua teoria *sulla valenza del carbonio* (1) formando così uno dei cardini su cui si basa la chimica moderna, la quale ancora a tutt'oggi è vivificata da quell'impulso vitale. La tendenza più spiccata di questo periodo, fu quella di avvicinarsi sempre più all'intima natura delle molecole, di tentare di conoscere la posizione relativa dei diversi atomi e gruppi in esse contenuti. I classici e fondamentali lavori che ne seguirono furono quelli del Kekulé sulla *costituzione della benzina* (2) e del Körner *sulla determinazione del luogo chimico degli atomi* (3), nonchè quello sull'*isomeria delle sostanze aromatiche* (4). Si giunse in tal modo alla conoscenza della struttura atomica delle molecole, ed il progresso teorico-pratico, veramente meraviglioso che ne scaturì per la chimica organica, non ha certo riscontro nello sviluppo storico di nessun'altra scienza.

La chimica inorganica non ha però goduto con altrettanta ampiezza del benefico effetto di quelle teorie, ed oggi anche molti fatti della stessa chimica organica cominciano a trovarsi a disagio

(1) Ann. **106**, 156.
(2) Bull. 1865, t. **98**.
(3) Giorn. di scienze natur. ed econ. Palermo Vol. V, 1869.
(4) Gazz. chim. ital. 1874, t. IV.

nel cerchio della struttura chimica e della valenza; sicchè le nuove contraddizioni, che succedonsi con tanta rapidità, si riconducono a stento e con grandi sforzi d'immaginazione nel vecchio campo. Questo sintomo, questo momento transitorio non è nuovo nella storia delle scienze. È lo svolgimento continuo e progressivo delle nostre cognizioni chimiche e fisiche che ci spinge in una terza fase storica della nostra scienza, la quale, speriamo, non sarà meno prodiga di frutti delle fasi passate. Questa nuova epoca potrebbesi chiamare dello *studio del movimento e posizione nello spazio degli atomi e gruppi atomici.*

Già sin dal 1873 il van't Hoff (1) ed il Le Bel (2) emisero una teoria, la quale spiegava e lasciava prevedere un gran numero di isomeri, per certe sostanze, prendendo in considerazione la posizione nello spazio dei singoli atomi o gruppi atomici nelle molecole. La generalità dei chimici accettò solamente la parte riguardante il carbonio asimmetrico, perchè con essa spiegavasi benissimo l'attività ottica di molte sostanze. J. Wislicenus (3) nel 1887 fece rinascere in tutta la sua estensione la teoria stereochimica del van't Hoff e Le Bel, sminuzzandola nei suoi dettagli con una chiarezza speciale ed una logica così persuasiva, che la impose all'attenzione di tutti i chimici. Dopo quel lavoro, la questione è sempre stata d'attualità e un buon numero di scienziati vi dedicarono i loro sforzi in favore o contro. — Le speculazioni strutturistiche del Minunni (4) e del Claus (5) sono molto argute, ma si potrebbe con esse prevedere un limite, una regola, una legge alle conseguenze che risulterebbero da questa nuova specie di isomeria? Non voglio certo ripetere le critiche fatte loro dai fautori della nuova stereochimica, a me piuttosto non sembrami abbastanza giustificata la tenacia con cui si vuol restare attaccati alla vecchia teoria, che, notoriamente, non arriva a spiegare certi fatti (isomeri ottici). D'altra parte invece colla stereochimica si spiegano, in modo, direi quasi elegante e facile, una gran quantità

(1) La chimie dans l'espace 1873.
(2) Bull. soc. chim. [2] XXII, 337.
(3) Ueber die räuml. Anordn. d. Atome in organ. Molekülen 1887.
(4) Gazz. chim. ital. XXI, 1891; XXII, 1892, p. 123 e seg.
(5) Journ. f. prak. Chem. **44**, 312; **45**, 1, 377, 560; **47**, 139, 276.

di fenomeni scoperti in questi ultimi anni e che difficilmente si accordano colla teoria strutturistica.

Però anche nel campo dei nuovi stereochimici (!) non regna perfetta armonia, e già si proposero diverse modificazioni alla teoria del van't Hoff. Nel 1888 il V. Meyer (¹) e poi l'Auwers (²) ammettevano la possibilità di isomeria anche quando fra due atomi di carbonio esiste legatura semplice e manca il carbonio asimmetrico, immaginando, che, a seconda dei gruppi sostituenti, gli atomi di carbonio potessero girare parzialmente, per 90 o 180° su se stessi, prendendo diverse posizioni predilette. Che però una tale supposizione sia insostenibile lo dimostrano le conseguenze stesse che da essa logicamente ne risultano, giacchè in quell' ordine d' idee, non havvi nessuna ragione per non ammettere un numero infinito di angoli possibili di rotazione per certe formule, causando in tal modo un numero stragrande, ma poco probabile, di isomeri. Anche nell'esposizione stereochimica del Wislicenus si incontrano parecchi punti deboli e talvolta erronei.

Basti ricordare che per spiegare la trasformazione dei composti della serie non satura, nei relativi stereoisomeri, ammette generalmente la formazione intermediaria di un prodotto d' addizione saturo, il quale poi facilmente o spontaneamente si trasforma di nuovo in un prodotto non saturo.

Già altri chimici fecero rilevare come molti di quei prodotti intermediari non possano esistere in quelle condizioni, o non hanno mai esistito. Io aggiungerò che se la trasformazione di un composto saturo in uno non saturo è possibile, e qualche volta facile, nella maggior parte dei casi regge la regola inversa.

Quando poi la trasformazione avviene in condizioni da non permettere un prodotto d' addizione intermediario, p. es. impiegando soltanto il calore, allora la spiegazione che dà il Wislicenus (³) per questi passaggi, regge a stento, giacchè, come si ammette lo scambio di posto fra gli atomi uniti ad un atomo di carbonio, conseguentemente può ammettersi che lo stosso avvenga anche

(¹) Berichte XXI, 946; Ergebn. u. Ziele d. stereoch. Forsch. 1890.
(²) Die Entwickelung d. Stereochemie 1890, pag. 134.
(³) Wislicenus, l. c., pag. 54.

per quelli corrispondenti uniti all' altro atomo di carbonio, rimanendo in tal modo inalterato il sistema ed il composto stesso.

Nella teoria di Wislicenus, van't Hoff, V. Meyer, Hantzsch ecc., sembrami poco naturale che, mentre per alcuni composti a legatura semplice, p. es. l'etano si ammette una continua rotazione di un tetraedro (atomo di carbonio) sopra l'altro, per certi altri composti invece, onde spiegarne i casi di isomeria, si ammette una *posizione preferita*, nella quale cessa ogni rotazione e si stabilisce una quiete poco probabile ed in contraddizione con tutti i fenomeni naturali. Questi ultimi possiamo ormai considerarli come causati da diverse forme di movimento, nel quale l' equilibrio o l'orientazione preferita si stabiliscono durante e senza interruzione del medesimo. — Questa stereochimica coi tetraedri, specialmente pei composti non saturi spiegati dal Wislicenus, racchiude in sè qualcosa di troppo artificioso e di antinaturale. Infatti se si fa astrazione dalla forma tetraedrica del carbonio, la teoria perde subito in chiarezza ed importanza. Se le doppie legature non sono qualcosa di materialmente rigido (come non lo saranno realmente in natura), ma rappresentano uno scambio di energia o d' attrazione più o meno intenso fra due atomi, non si capisce perchè debba cessare il movimento o la rotazione nei composti dove havvi questa specie di scambio d'energia, il quale non è che una forma di quella stessa che agisce quando havvi legame semplice e nel qual caso si ammette moto o rotazione !

In chimica organica sonvi ancora numerosi fenomeni che non si spiegan bene nè con la teoria strutturistica, nè con la stereochimica, e pei quali, a seconda dei casi, si immaginarono svariate ipotesi onde chiarirli in modo anche non sempre soddisfacente, e che conosciamo sotto il nome di *tautomeria* (1), di *isomeria fisica*, di *desmotropia* (2), di *pseudoforme e forme labili* (3), di *alloisomeria* (4) ecc. ecc. Aggiungerò anche alcune eccezioni rimarchevoli alla teoria del van't Hoff e Le Bel ed alla stereochimica in gene-

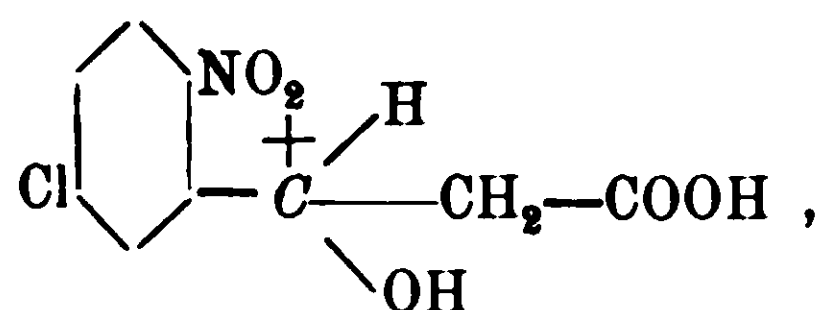
(1) Laar, Berichte XVIII, 648; XIX, 730.

(2) V. Meyer, Berichte XX, 1732; Hantzsch XX, 2801.

(3) A. v. Bayer, Berichte XVI, 2188.

(4) Michael, Berichte XIX, 1378; XX, 556; Journ. f. prak. Chem. **38**, 5; **40**, 29.

rale, e cioè l'*acido ortobenzilmonocarbonico*, l'*etere ortobenzildicarbonico* e l'*acido tetraclorbenzilcarbonico* del Graebe ([1]), i quali esistono tatti in doppi isomeri ; i tre *acidi cinnamici* isomeri e con identica struttura preparati dal Liebermann ([2]); i due *acidi ortonitro-m-clorfenillattici del Zelinsky* ([3])

$$Cl\,C_6H_3(NO_2)-\overset{+}{C}(H)(OH)-CH_2-COOH\ ,$$

i quali, ottenuti *direttamente per sintesi*, hanno l'identica struttura e sono ambedue otticamente *inattivi* ad onta di un sol atomo di carbonio asimmetrico; l'*acido ossipiruvico* $CH_2OH\,.\,CO\,.\,COOH$ otticamente attivo preparato dal W. Will ([3]) e forse l'*acido cloromaleico* otticamente attivo del Perkin ([4]). Quest'ultimo però non potrà forse contare fra le eccezioni perchè l'attività ottica trovata dallo stesso Pérkiu anche per l'acido clorofumarico venne recentemente dimostrata dal Walden ([5]) come insussistente. — Havvi anche la nuova ed ormai numerosa classe delle *ossime* ed altri compqsti azotati, i quali presentano casi tali di isomeria che il V. Meyer e l' Auwers ne avean dedotto una modificazione alla legge del van't Hoff, per giungere più tardi ad una ipotesi quasi identica a quella emessa dal Hantzsch e Werner ([6]) sulla stereochimica dell'azoto. Numerose altre anormalità, che non si spiegano con nessuna delle ipotesi fin ora emesse, sarebbero ad aggiungersi alle precedenti, ma mi limiterò solo a ricordare le importanti ricerche di A. v. Bayer ([7]), che conducono alla necessità dell' esistenza di due formole della benzina, alla quale conclusione arrivò pure il Ladenburg ([8]) per altre vie.

([1]) Berichte XXI, 2003; XXIII, 1344.

([2]) Berichte XXIII, 141, 512, 2510; XXIV, 1101; XXV, 950.

([3]) Berichte XXIV, 406.

([4]) Chem. Soc. 1888, 695.

([5]) Berichte XXVI, 212.

([6]) Berichte XXIII, 11; Hantzsch, " Grundriss d. Stereochemie ". Breslau 1893, pag. 56, 106.

([7]) Ann. 269, 145, 188.

([8]) Berichte XX, 65.

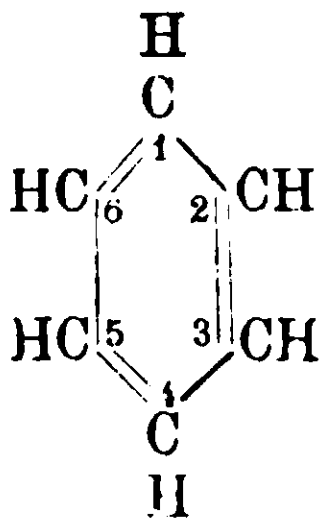
Per tutti i sopracitati motivi e per altri ancora, mi sembrò utile di tentare lo studio di una nuova ipotesi, la quale, senza aumentare il numero, già troppo grande, di quelle esistenti, anzi eliminandole quasi tutte per mezzo di speculazioni più generali e più naturali, spiegasse ancora in modo soddisfacente le suddette anormalità senza chiudere il campo a nuove vedute nei diversi rami della chimica.—Trattandosi quindi di un'ipotesi d'indole molto generale è facile prevedere che sin da principio non può esser emessa perfetta, occorreranno bensì molti studi ancora per scoprire tutte le leggi su cui è basata, e delle quali io posso esporre per ora solo qualcuna delle più importanti. — Se non riuscirò nello intento prefissomi, sarò tuttavia soddisfatto d'aver richiamata l'attenzione dei chimici e fisici sopra un nuovo ordine d'idee, che potrà forse in avvenire portar frutti.

Ipotesi della motochimica.

Dopo aver trovato come eran connessi gli atomi e gruppi atomici nelle molecole, i chimici tentarono di conoscerne la loro posizione reciproca anche rispetto allo spazio; mai però si cercò di studiare il movimento di questi atomi nella molecola. Sappiamo invece quale grandioso progresso portò lo studio del movimento delle molecole; la teoria dinamica è forse stata una di quelle più fruttifere di questo secolo, tanto nel campo teorico come in quello pratico. Nei gas p. es., si ammise che le molecole sono dotate di movimento libero e continuo, e che fra loro si urtano seguendo le leggi dell'elasticità perfetta; da ciò ne scaturì, fra l'alro, la teoria dell' Avogadro. Recentemente si ammise che anche nei liquidi e nelle soluzioni, le molecole godono delle stesse proprietà di moto e di urto, risultandone così i begli studi del van't Hoff ed altri, con la conseguenza di nuovi metodi per la determinazione del peso molecolare. Nello stesso ordine di idee, sembrami, si potrebbe tentare con vantaggio lo studio del movimento degli atomi.

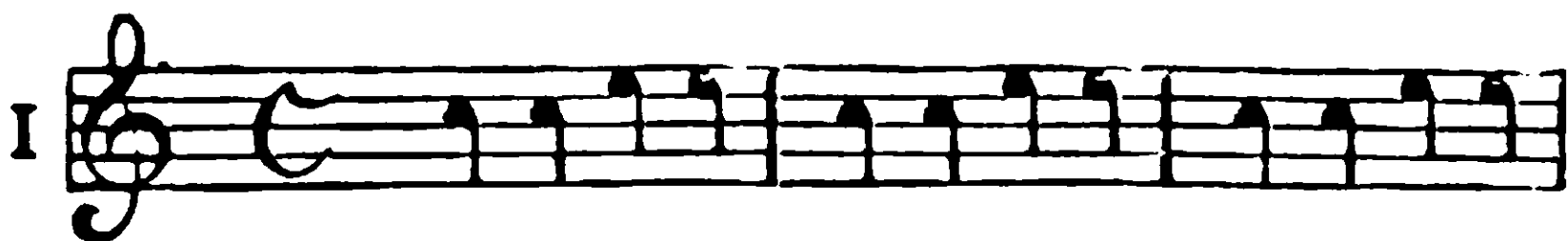
Guidato dall'osservazione di un fatto naturale, il quale è poi lo specchio di tanti altri a lui analoghi, che cioè la natura del nostro globo, il suo modo di essere ecc., non è solo dovuto alla posizione che esso occupa rispetto al sole nel sistema solare, ma bensì anche al movimento proprio e a quello intorno al sole dal che ne

risulta la natura stessa del sistema solare, così mi sembrò poter dedurre che anche la natura di un corpo non dovesse dipendere solo dalla posizione che hanno gli atomi nella molecola, ma bensì anche dal movimento degli stessi. Mi domandai se due sostanze che hanno il medesimo numero di atomi, lo stesso aggruppamento (struttura) e che pur tuttavia non sono identiche (stereoisomeri, alloisomeri, tautomeri ecc. ecc.), non dovessero la loro differenza a due specie di movimento che possono compiersi nella molecola coi medesimi elementi, egualmente distribuiti nello spazio. Dato quindi, p. es., un composto $C\begin{cases} a \\ a \\ b \\ b \end{cases}$, si potrà supporre che, essendo quel sistema in moto, ed essendovi un atomo di carbonio tetravalente, esso eseguisca quattro movimenti in quattro unità di tempo, venendo cioè successivamente ad urtarsi con *a*, poi con l'altro *a*, quindi con *b* ed in fine con l'altro *b*, ricominciando poscia lo stesso movimento periodico; sicchè gli urti si seguirebbero e riprodurrebbero nell'ordine: *aabb* , *aabb*......

Ma cogli stessi elementi, senza cambiare la struttura, è possibile un'altra specie di movimento differente dal primo; ed infatti se il carbonio si urta prima con *a*, poi con b, indi con *a* e finalmente con b, allora l'ordine, con cui si seguono e riproducono gli urti, è cambiato, cioè: *abab* , *abab*,..... Un terzo movimento, *abba,* non è possibile giacchè riprodurrebbe ancora il primo; infatti nel moto: abba , abb a , abba..... , trovasi una fase di 4 tempi in cui si riproduce *aabb*, il che riconduce allo stesso movimento considerato da primo principio (1). — Prendiamo l'esempio della benzina:

(1) Se supponiamo che ogni urto produca un suono differente a seconda della natura dell'elemento, il movimento possiamo riprodurlo col suono, il quale allora

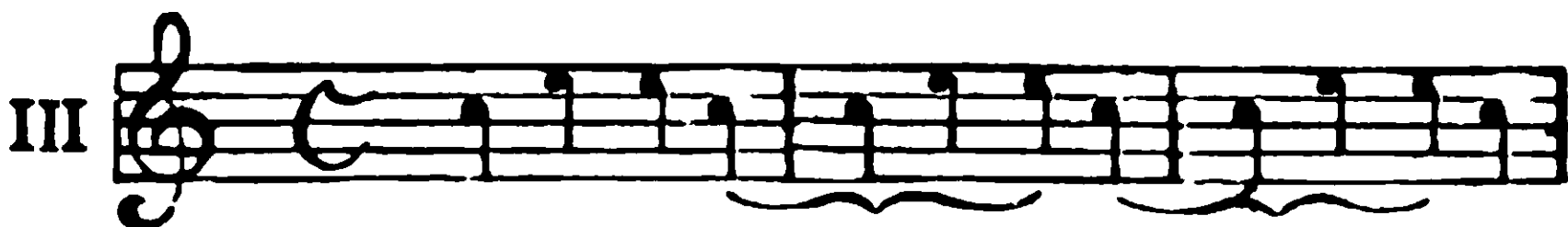
studiando il movimento di ogni singolo atomo di carbonio e supponiamo che la doppia legatura significhi un movimento più accelerato cioè che nell'unità di tempo avvengano fra carbonio e carbonio due urti consecutivi ed inseparabili; allora abbiamo il seguente movimento: Nella prima unità di tempo l'atomo di carbonio C_6 farà il doppio urto (denominiamolo (*A*)) con C_1, nella seconda unità di tempo si urterà con l'idrogeno (denominiamolo (*b*)), nella terza unità di tempo si urterà con C_5 (diciamolo (*a*)), così il moto si segue e riproduce nell'ordine: *Aba*, *Aba*...... Ma havvi un'altra specie di movimento possibile; infatti se dopo il doppio urto A ne seguisse quello semplice (*a*) e per ultimo il (*b*), il moto si eseguirebbe e si riprodurrebbe così: *Aab*, *Aab*.... Questi due movimenti (*Aba* e *Aab*) sono dunque differenti nè uno può trasformarsi, colla riproduzione, nell' altro. Nessun' altra specie di moto è possibile all'infuori di quelle due. Lo stesso fenomeno ripetesi per ogni atomo di carbonio della benzina, la quale perciò racchiude in sè due specie di movimento (chiamiamole α e β) dai quali ne risulterebbero

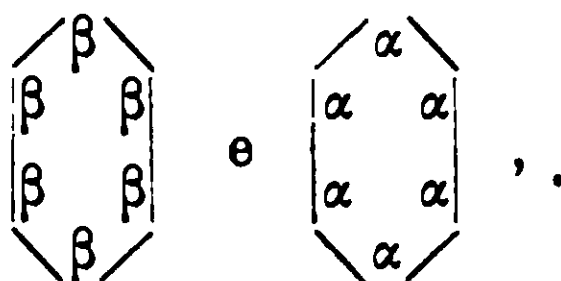
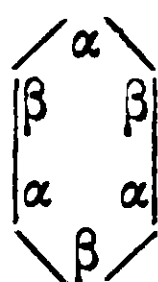
ci darà un'idea esatta, anzi sarà lo specchio del movimento stesso. Per un corpo Caabb supponiamo che l'urto *C—a* produca il suono musicale *do*, e l'urto *C—b* il suono *mi*, allora abbiamo la seguente espressione musicale divisa in quattro tempi pel movimento *aabb*:

I

pel movimento *abab* abbiamo invece:

II

volendo riprodurre il moto *abba* si ha:

III

Da ciò si capisce facilmente come la melodia prodotta dai suoni in I sia differente da quella dei suoni in II, mentre è evidente che la melodia nel III non è altro che la riproduziono della I.

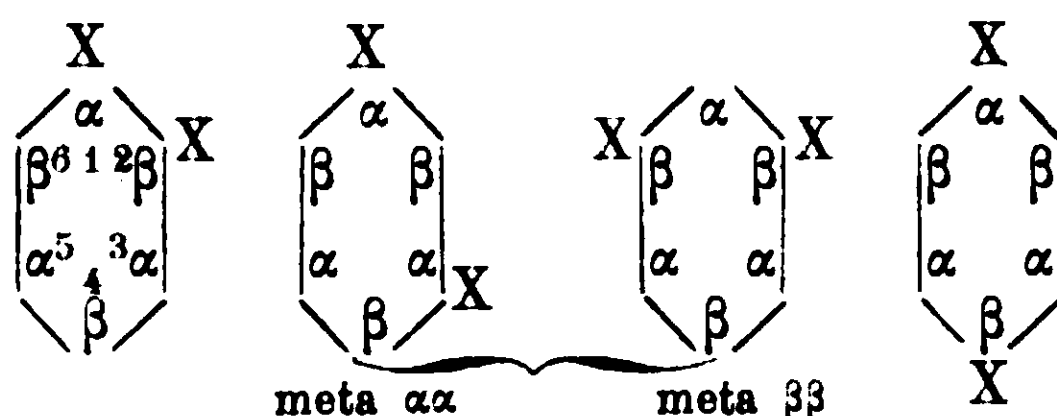
due benzine ([1]), oppure un' unica benzina nella quale si trovino contemporaneamente rappresentati i due movimenti, per esempio gli atomi C_1, C_3, C_5 con movimento α, gli altri con β. Allora, solo nei derivati della benzina, si manifesterebbe la differenza e cioè o completamente nei nuclei

oppure si manterrebbe il nucleo fondamentale, nel quale però son contenute due specie di atomi di carbonio

(formula mista). Colla prima supposizione il numero degli isomeri

([1]) L'esempio della benzina possiamo pure riprodurlo con suoni musicali indicando per *A* le note *dodo*, per *b* la nota *mi* e per *a* la nota *do*. In tal modo per un movimento *A*,*b*,*a* che avviene in 3 unità di tempo, avremo la seguente melodia:

Pel movimento *Aab* avremo invece:

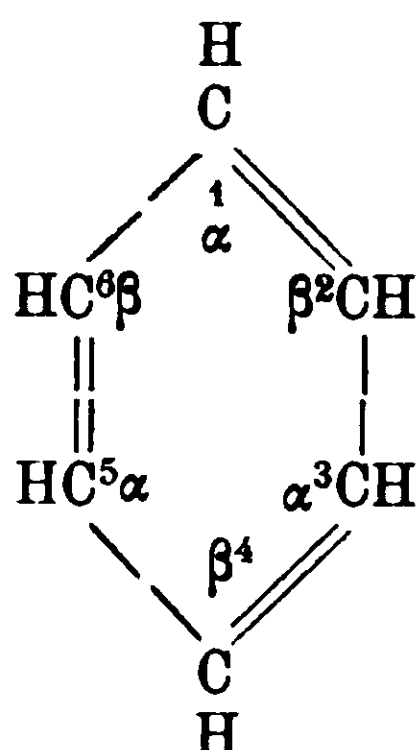
Volendo provare un movimento *bAa* si avrebbe:

Anche quì è evidente che la melodia III è eguale alla II, quindi di moti differenti restano solo il I e II.

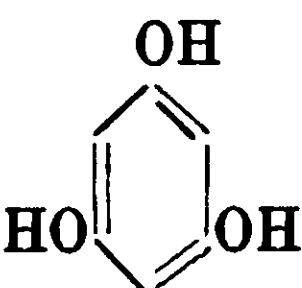
di posto diventerebbe doppio di quello oggi preveduto, il che non è molto probabile; colla formula mista invece il numero degli isomeri non aumenta di molto così p. es. pei prodotti bisostituiti semplici la formula di Kekulé prevede 3 isomeri di posto (un orto, un meta, un para), colla nuova formula invece ne sarebbero possibili 4 (1 orto, 2 meta, ed 1 para), infatti i seguenti schemi li rendono evidenti:

Del resto anche il Körner ([1]), già da tempo, ha dimostrato che colla formula del Kekulé bisogna ammettere due metaisomeri nei prodotti bisostituiti. Gli isomeri aumentano pei prodotti sostituiti misti (X, Y.......). Però per la *motoisomeria* sono richieste alcune condizioni più sotto descritte, le quali eliminano il soverchio numero di isomeri, ed anche la possibilità di due prodotti monosostituiti.

È nota la disputa, che data da anni, sulla possibilità dell'esistenza di due prodotti ortobisostituiti della benzina colla formula Kekulé, e cioè se il posto 2 sia veramente eguale al posto 6. Questo rimarco fatto dal Bayer nel 1868 ([2]), venne messo in piena evidenza per la prima volta dal Körner nel 1869 (l. c.) e ripreso poi ripetutamente e con molta insistenza dal Lademburg ([3]). Nè la spiegazione data dal Kekulé ([4]) sulla mobilità degli atomi di idrogeno, nè quella del V. Meyer ed altri, hanno risolto la questione in modo plausibile, e solo gli ultimi lavori di A. v. Bayer

([1]) Giorn. di Scienze natur. ed econ. 1869, Vol. V.
([2]) Zeitsch. f. Chem. 1868, pag. 120.
([3]) Ann. **158**, 265; **159**, 24.
([4]) Ann. **162**, 86.

hanno portato un po' di luce su tale argomento. Data la nuova formula della benzina:

nella quale le doppie legature rappresentano un movimento, allora è evidentissimo come l'atomo di carbonio 2 sia identico a quello 6 : ambedue si trovano nell' identica posizione rispetto a C_1, ambedue hanno l'egual movimento, ambedue producono il medesimo suono. Colla motochimica sarebbe quindi dimostrato che *non possono esistere due prodotti ortobisostituiti* e quindi reggerebbe completamente la formula di costituzione del Kekulé.

Oggi in chimica organica si conoscono moltissime cosidette *trasformazioni molecolari*, che si spiegano ordinariamente colla formazione di prodotti intermediari, i quali si decompongono poi, per mezzo di forze catalitiche ed autocatalitiche (! ?), in un prodotto isomero a quello da cui si è partiti; anzi la teoria del Wislicenus, sulla trasformazione dei composti non saturi nei relativi stereoisomeri, *regge solamente per tale ammissione*. Se nonchè i lavori di molti chimici (1) dimostrarono che praticamente queste trasformazioni molecolari sono dovute sovente ad altre cause (luce, calore ecc. ecc.) e che molti dei prodotti intermediari non solo non hanno mai esistito ma pra-

(1) A. Michael, Journ. f. prak. Chem. [2] **38**, 21; **46**, 209 ecc.
Anschütz, Ann. **254**, 173.
V. Meyer, Berl. XXI, 513.
Ann. **250**, 230, 240; Gazz. chim. ital. XIX, 580.
Delisle, Ann. **269**, 74.
Skraup, Monatsh. XII, 107.
Auwers, Berichte XXV, 3228.
Tanatar, Ann. **273**, 31.

ticamente parecchi non potrebbero esistere.—Anche la spiegazione stereochimica del cambiamento di posto di singoli gruppi atomici nella molecola, non mi sembra troppo naturale nè plausibile, se si pensa che in tal modo si vien sovente a distruggere l'equilibrio di massa pur necessario all'esistenza della molecola. Tenendo anche conto degli studi del Bischoff [1] è probabile che un tale cambiamento sia reso impossibile dalla mancanza di spazio, nella molecola stessa, già occupato da altri atomi o gruppi atomici, i quali son disposti in modo d' aver il massimo possibile di oscillazione. Colla motochimica invece, senza nessuna difficoltà, si spiegauo queste trasformazioni molecolari, ammettendo che un atomo o gruppo atomico cambi di movimento, senza cambiar posto, rimanendo insomma inalterata la struttura.—Riesce anche molto facile la spiegazione del fatto che le *doppie legature*, in una combinazione, sono la causa di poca stabilità e danno facilmente prodotti di addizione e di ossidazione. Nella motochimica le doppie legature rapprcsentano dell'energia accumulata, è quindi naturale che nei fenomeni chimici, la reazione avvenga a preferenza nel punto dove havvi più energia.

Un altro fenomeno importante, che fin ad ora non venne spiegato in modo soddisfacente, e che merita quindi d'esser illustrato a parte, è quello riguardante il comportamento di numerosi composti, i quali agiscono ora da chinoni ed ora da idrochinoni, od in tesi generali col gruppo fenolico C—OH o col chetonico CO.

Quì ancora la motochimica ci porge una spiegazione plausibile. Sceglierò l' esempio storicamente più importante e più discusso; alla stessa stregua si spiegheranno poi tutti i fenomeni consimili. La floroglucina, alla quale anche l'A. v. Bayer assegna la seguente

OH

costituzione : (anello benzenico) , si comporta ora come trichetone ed

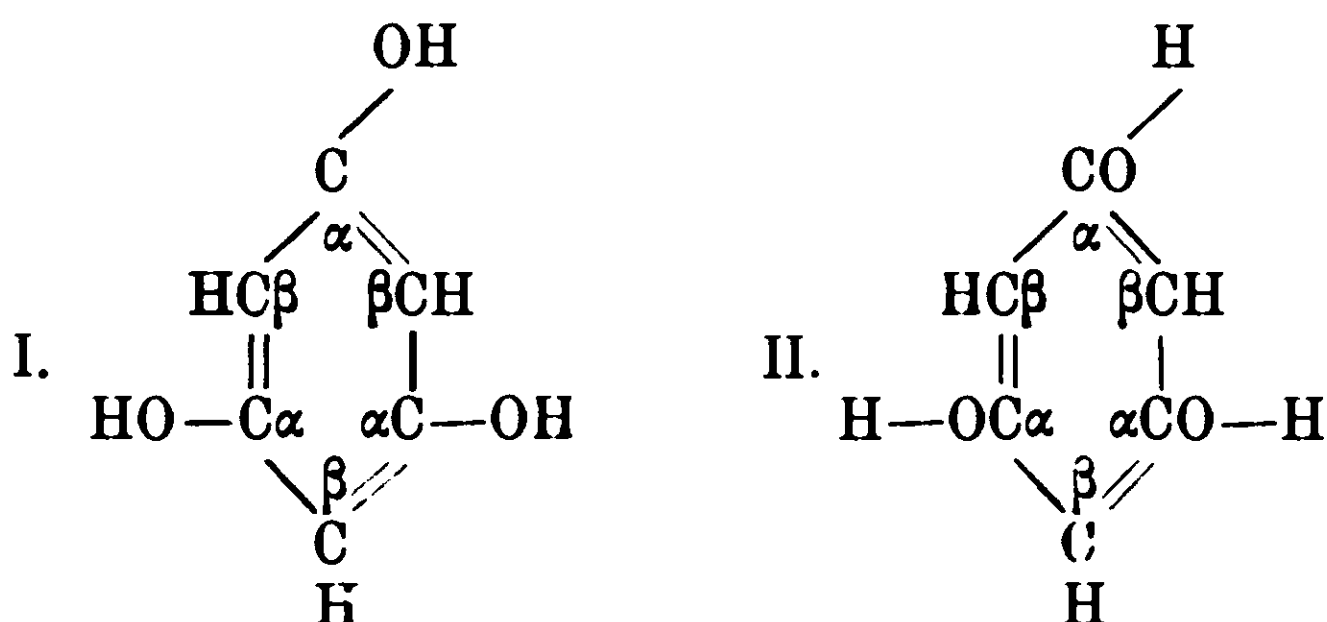
HO OH

ora come trifenolo. Se consideriamo il movimento del complesso

$>$C—OH, si vede che l' atomo di carbonio ad un certo istante verrà ad urtarsi coll' atomo di ossigeno, dopo che questo si sarà già urtato coll'idrogeno, il quale si troverà ora alla massima di-

[1] Berichte XXIV, 1085.

stanza dal complesso CO; in questo momento la sostanza potrà comportarsi come chetone. Quando invece l' ossigeno viene ad urtarsi coll' idrogeno dopo essere stato respinto alla massima distanza dal carbonio avremo formato il gruppo OH e in quell'istante la sostanza potrà agire come fenolo. Perchè le reazioni avvengano nell'un senso piuttosto che nell'altro saranno necessarie certe condizioni fisico-chimiche, che praticamente son ben conosciute. Si potrebbe quindi rappresentare la floroglucina con le due seguenti formule di struttura:

```
            OH                          H
           /                           /
          C                          CO
        /α\\                        /α\\
      HCβ   βCH                   HCβ   βCH
I.     ||    |              II.    ||    |
   HO—Cα    αC—OH              H—OCα    αCO—H
        \β//                        \β//
          C                           C
          H                           H
```

La prima formola dà il comportamento fenolico, la seconda il chetonico.

Un' altra spiegazione sarebbe quella di ammettere che in un caso, gli atomi del nucleo uniti all' OH, si muovano con moto α, nell'altro caso con moto β; però allora si dovrebbe arrivare a separare praticamente le due floroglucine.

Uno dei vantaggi più salienti della motochimica, nella spiegazione di tutti questi fenomeni, consiste nel *lasciare inalterata la struttura chimica* più sicuramente dimostrata di ogni singolo composto. Così uno dei caratteri fondamentali, che distingue i corpi della serie alifatica da quelli della serie ciclica della benzina, consiste nella più grande stabilità e resistenza di questi ultimi verso forti agenti chimici; ciò si attribuisce generalmente alla specia e struttura della benzina che passa inalterata col suo nucleo caratteristico in tutti i derivati che formano la sua classe. Colla motochimica questa struttura del nucleo vien sempre rispettata e ciò è in piena armonia colle proprietà di quei composti; mentre con tutte le altre ipotesi si vien ad ogni istante ad alterare la struttura del nucleo della benzina, sicchè si direbbe non esister più i caratteri fondamentali di questa classe; il che non corrisponde

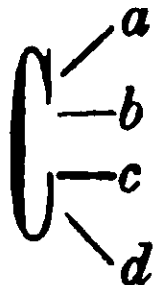
affatto alla realtà. — E che il cambiamento di struttura di tanti di questi composti sia poco naturale, e sovente impossibile, lo dimostrano i lavori di questi ultimi anni eseguiti dal Goldschmidt coi suoi allievi (1). Con essi si vien a dimostrare che molti corpi, cosidetti tautomeri e simili, non hanno, in nessuna fase della loro esistenza, struttura differente, sicchè la causa di diversità del loro comportamento, non sarebbe da ricercarsi nella struttura, e neppure come pretende il Goldschmidt in trasformazioni molecolari, bensì nel differente movimento degli atomi o gruppi atomici, e cioè nella *motoisomeria.*

Applicazione della motochimica.

Il numero stragrande dei composti conosciuti, l'incertezza sulla vera costituzione di molti di essi, l'imperfezione ed inesattezza colle quali parecchi furono descritti; l'insufficienza, talvolta, dei mezzi d'investigazione, per cui molti fenomeni d'un ordine più delicato sono sfuggiti ai chimici (2), creano altrettante difficoltà alla facile applicazionc della motochimica. Essa prevede anche un buon numero di nuovi isomeri, sin ad ora inesistenti; nè ciò deve sorprendere se si pensa che allo stesso risultato conducono molte altre ipotesi; così p. es. ammessa la formula della piridina del Körner, si prevedono 10 isomeri bisostituiti misti, 30 trisostituiti, 60 tetra e 120 isomeri pentasostituiti misti, i quali sono ancor ben lungi dall'esser tutti preparati.

Dall'osservazione dei fatti cercai di dedurre alcune regole, alle quali soggiace la motochimica. Saranno probabilmente incomplete, ma uno studio più approfondito della questione e qualche disputa, che spero provocherà, concorreranno al loro perfezionamento:

1° *Quando due elementi* EGUALI *sono uniti fra loro da due o più valenze, allora havvi energia accumulata*, cioè il doppio o triplo urto avviene nell'unità di tempo (p. es.: $>C=C<$, $-N=N-$,

(1) H. Goldschmidt e J. Holm, Berichte XXI, 1016.
detto e E. Molinari, Berichte XXI, 2557.
detto Berichte XXII, 3109; XXIII, 253.

(2) Recentemente nello studio degli stereoisomeri, Berichte XX, 1509, 2766; XXIII, 2327 ecc. ecc.

$-C\equiv C-$ ecc.); *altrettanto succede se un elemento ha* TUTTE *le sue valenze saturate con un altro a valenza più elevata* (p. es.: $=C=O$, $-C\equiv N$, $-N=O$ ecc.), il che è in piena armonia colle proprietà generali dei chetoni, dei nitrili ecc., anzi spiega il motivo del loro comportomento caratteristico.

2° È naturale che i *composti in cui è possibile la motisomeria, in virtù della natura degli elementi che li compongono, preferiranno, come stato normale, un dato movimento, il quale potrà esser modificato solo da azioni esterne più o meno energiche; anzi ad esse dovranno aggiungersi condizioni intramolecolari favorevoli.* Così per es. se in un composto, il radicale capace di dare motisomeria è circondato simmetricamente da altri radicali eguali fra loro, questi eserciteranno su esso un'influenza omogenea in tutti i sensi e renderanno stabilissimo quel composto ed impossibile un cambiamento di moto. Per la motisomeria è quindi necessaria l' *asimmetria* dei gruppi atomici contenuti nella molecola, ma da un punto di vista più generale di quello che lo fu sino ad oggi. L' asimmetria non deve dipendere solo dalla natura degli elementi, ma anche dalla *quantità* e dalla *valenza* dei medesimi. Così, se sappiamo che gli atomi di tutti gli elementi abbiano lo stesso volume, allora in un composto $C\begin{cases} /a \\ -b \\ -c \\ \backslash d \end{cases}$ oppure *Cbbac*, ovvero *Caaab*, dove *a*, *b*, *c*, *d* rappresentano dei semplici atomi monovalenti vi sarà asimmetria nella qualità degli elementi, ma *non* nella quantità (in volume), *non* nella valenza, sempre ammettendo la distribuzione omogenea nello spazio, come nel tetraedro regolare. In quei composti sarà possibile un isomero enantiomorfo, non un motisomero. Ma l' importante funzione della valenza risulterebbe anche dalla supposizione, che due gruppi, pur avendo lo stesso numero di atomi, potranno tuttavia provocare asimmetria nella molecola, se la somma delle valenze dell'uno è differente da quella dell'altro. Così p. es.: $-NH_2$, $-NO_3$, $=N.OH$ ecc. hanno la stessa quantità di atomi, ma la somma delle valenze disuguale, sicchè eserciteranno, sopra un dato gruppo, influenza differente. Io credo che queste considerazioni sull'asimmetria potrebbero spiegare anche certo *anormalità nel comportamento ottico ed inattività di molti corpi con carbonio asimmetrico.*

3° In un composto, contenente più gruppi capaci di motisomeria, *quando avverrà cambiamento di movimento per uno di essi*, causato per mutate condizioni esterne, *cambieranno pure gli altri gruppi*, e se questi fossero in numero pari e di natura analoga, allora metà potrebbero anche muoversi in un modo e metà in un altro.

Per indicare che un composto è motisomero di un altro, basterà far precedere il nome di quest'ultimo dalla lettera greca μ.

Premesso ciò, passo a considerare alcuni casi pratici importanti, spiegati, sin ad oggi, colle ipotesi le più svariate, mentre colla motochimica si abbracciano tutti colle medesime regole. Non tratterò casi troppo speciali o secondari, lasciando che ognuno applichi questa nuova ipotesi ai fenomeni che più da vicino l'interessano.

Ossime. — In tutte queste combinazioni ammetto la presenza di un gruppo $>C{=}N.OH$ perchè fu dimostrato in questi ultimi anni dai lavori del V. Meyer e Auwers ([1]), poi da quelli del Goldschmidt ([2]) e dalle diverse ricerche del Hantzsch ([3]) nonchè del Minnunni e Corselli ([4]) e, per parecchie ossime, anche dallo stesso Beckmann e dal Claus.

La *benzilmonossima* $C_6H_5{-}CO{-}\overset{+}{C}(=N.OH){-}C_6H_5$ lascia prevedere due motisomeri se si prende in considerazione l'atomo di carbonio unito all'azoto, essendo in esso possibili due specie di movimento. Infatti in un caso potrebbe urtarsi nelle prime due unità di tempo coi due atomi di carbonio laterali e poi nelle altre due unità di tempo con l'azoto; nel secondo caso invece potrebbe urtarsi alternativamente con carbonio ed azoto. Denominando *a* l'urto col carbonio e *b* quello coll'azoto si avrebbe: I. *aabb*; II. *abab*. Altri movimenti non sono possibili ed anche in pratica si conoscono solo 2 benzilmonossime.

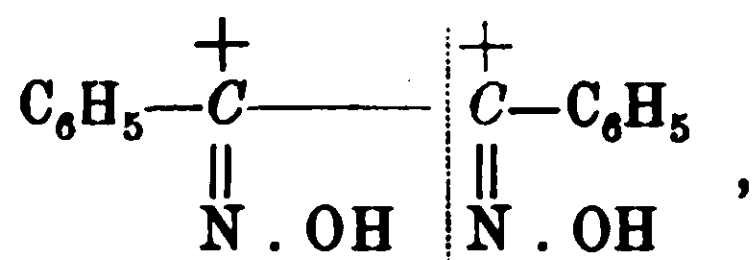
([1]) Berichte XXI. 788; XXII, 537, 1531, 1996; XXIII, 3589; XXIV, 8267 ecc., inoltre: Auwers, " Die Entwickelung d. Stereochemie „ 1890 e Berichte XXVI, pag. 788.

([2]) Berichte XXII, 3101; XXIII, 2179; XXIV, 2552.

([3]) Berichte XXIV, 36, 1192, 3514 ecc.

([4]) Gazz. chim. ital. XXI, 1891, pag. 186; XXII, 1892.

Per la *benzildiossima* sono possibili 3 motisomeri

$$\begin{array}{cc} + & + \\ C_6H_5-C- & C-C_6H_5 \\ \| & \| \\ N.OH & N.OH \end{array} ,$$

dei quali due sono dovuti al movimento dei due atomi di carbonio uniti all' azoto, precisamente come avviene per la monossima, e cioè: in un caso secondo I e nell' altro caso secondo II; il terzo motisomero si ha quando metà della molecola si muove secondo I e i' altra metà secondo II, infatti le due mezze molecole $\begin{array}{c} C_6H_5-C- \\ \| \\ N.OH \end{array}$ essendo perfettamente uguali troveranno facilmente il loro equilibrio in quella specie di movimento misto. Naturalmente che quest' ultima diossima sarà la meno stabile. Anche in questo caso la pratica conferma queste previsioni teoriche.

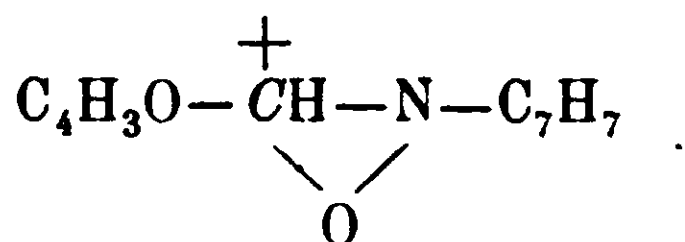
Per l'*acido benzidrossamico* se si ammette la formola $\begin{array}{c} (b) \; + \; (a) \\ HO-C-C_6H_5, \\ \| \\ N.OH \\ (c) \end{array}$ sono possibili 3 motisomeri potendo muoversi, l'atomo di carbonio unito all' azoto, nei seguenti modi: I *a, b, c, c;* II *a, c, c, b;* III *a, c, b, c;* se invece si ammette la formola $\begin{array}{c} O=C-N\begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$, allora sono possibili solo due motisomesori dovuti contemporaneamente al carbonio e all'azoto. Quì l'ossigeno eseguisce i suoi due urti inseparabili nell'unità di tempo: I *a(bb)c;* II *a, c(bb).*

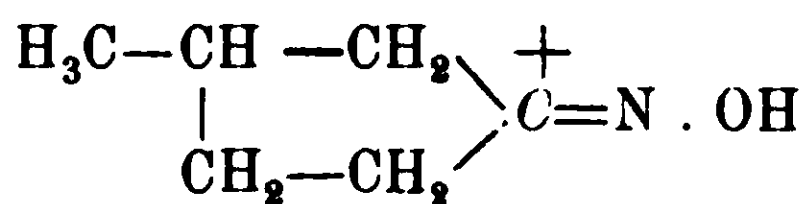
Analogamente si spiegano i due motisomeri degli *eteri ossimidosuccinici* di Ebert e di Piutti.

Per la *benzaldossima*, ammessa la formula di costituzione $\begin{array}{c} (b) \; + \; (a) \\ H-C-C_6H_5 \\ \| \\ N.OH \\ (c) \end{array}$ sarebbero possibili tre motisomeri e cioè: I *a, b, c, c;* II *a, c, c, b;* II *a, c, b, c.* Praticamente se ne conosconn solo due,

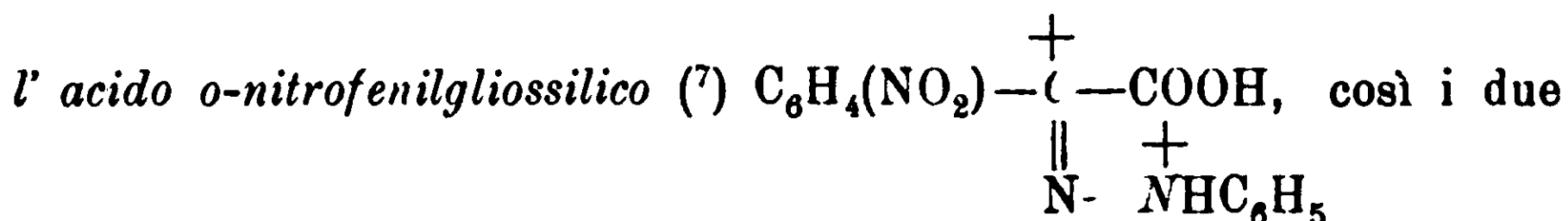
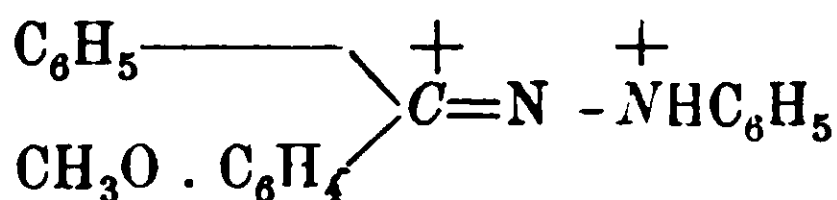
però seguendo da vicino i lavori del Beckmann (1) e del Goldschmidt (2), nonchè le loro polemiche su tale argomento, è facile persuadersi che una teiza banzaldossima è molto probabile.

Nello stesso modo spiegasi le *tiofenaldossime* e *furfuraldossime* di Goldschmidt e Zanoli (3) ed i due relativi azoeteri (4)

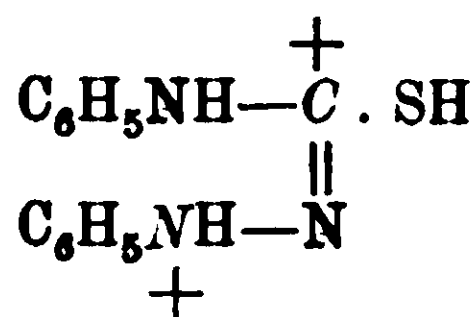
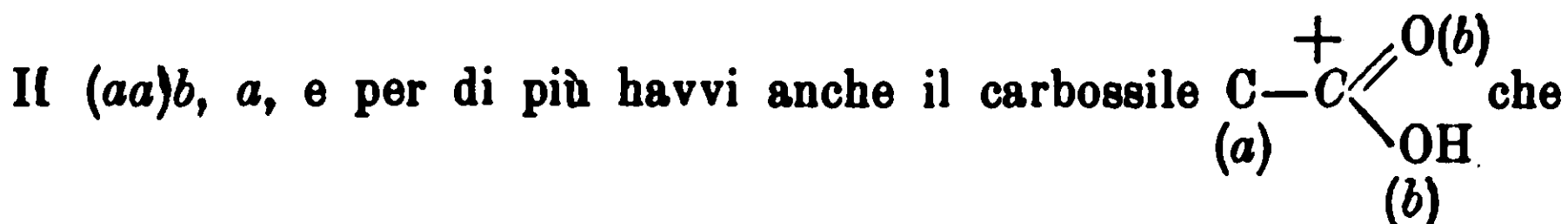
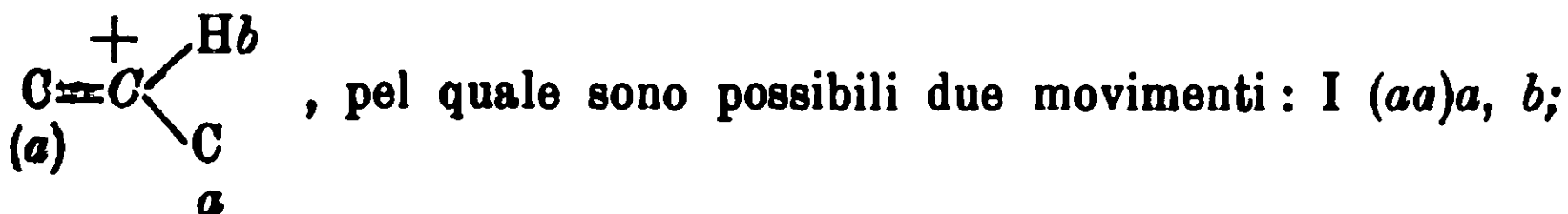
$$\begin{array}{c} \quad + \\ C_4H_3O-\mathit{C}H-N-C_7H_7 \\ \quad \diagdown \diagup \\ \quad O \end{array}$$

Anche le due β-*metilchetossime del pentametilene*

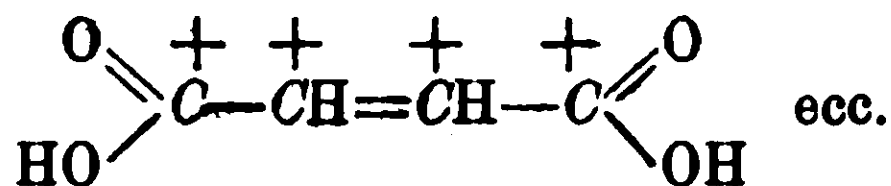
$$\begin{array}{l} H_3C-CH-CH_2 \diagdown \overset{+}{} \\ \quad | \qquad\qquad\quad \mathit{C}=N . OH \\ CH_2-CH_2 \diagup \end{array}$$

di Semmler (5) sono in pieno accordo colla motochimica, giacchè quì è presente l'asimmetria della molecola, e l'atomo di carbonio unito all'azoto può dare due movimenti: I *a, a, c, c;* II *a, c, a, c.*

Analogamente si spiegano tutte le numerose ossime che presentano casi d'isomeria nonchè i sali corrispondenti (6).

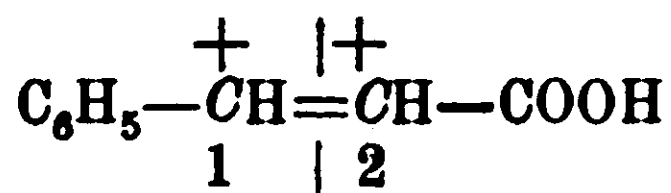
Con altrettanta facilità si prevedono i due *idrazoni isomeri dell' acido o-nitrofenilgliossilico* (7) $C_6H_4(NO_2)-\overset{+}{C}(=N-\overset{+}{N}HC_6H_5)-COOH$, così i due isomeri *fenilidrazoni dell'anisilfenilchetone* (8)

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \diagdown \overset{+}{} \qquad \overset{+}{} \\ \qquad\qquad \mathit{C}=N-\mathit{N}HC_6H_5 \\ CH_3O . C_6H_4 \diagup \end{array}$$

(1) Berichte XXII, 429, 514, 1533, 1996; XXIII, 3331 ecc. ecc.
(2) Berichte XXII, 3101; XXIII, 2179; XXIV, 2552.
(3) Berichte XXV, 2573.
(4) A. Werner, Berichte XXIII, 2338; Hantzsch, Berichte XXIV, 13.
(5) Berichte XXV, 3518.
(6) Hantzsch, Berichte XXVI, pag. 929.
(7) Fehrling e Krause, Borichte XXIII, 1574, 3617.
(8) Hantzsch, Kraft e Overton, Borichte XXIV, 3524; XXVI, 1.

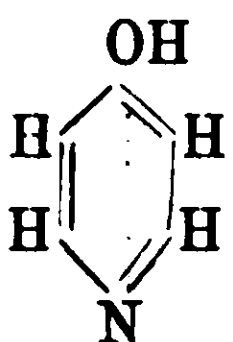
ed altri simili, nonchè le due *difeniltiosemicarbazidi* ([1])

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad + \\ C_6H_5NH-\overset{}{C}\,.\,SH \\ \qquad\qquad\quad \| \\ C_6H_5NH-N \\ \qquad\quad + \end{array}$$

Acidi non saturi. — In essi abbiamo sempre uno o più complessi $\overset{+}{C}\!=\!C\begin{cases} Hb \\ C \end{cases}$ (a) a, pel quale sono possibili due movimenti: I $(aa)a,\ b$; II $(aa)b,\ a$, e per di più havvi anche il carbossile $\underset{(a)}{C}-\overset{+}{C}\begin{cases} O(b) \\ OH\ (b) \end{cases}$ che dà pure due movimenti: I $a,\ b(bb)$; II $a,\ (bb)b$.

In tal modo si spiega molto facilmente l' isomeria dell' *acido fumarico* e *maleico* ed i loro derivati analoghi:

$$\begin{matrix} O \\ HO \end{matrix}\!\!>\overset{+}{C}-\overset{+}{C}H=\overset{+}{C}H-\overset{+}{C}\!\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \qquad \text{ecc.}$$

Così pure spiegasi l'isomeria dell'*acido erucico* con l'*acido brassidinico* ([2]) e di altri ancora.

I tre *acidi cinnamici* preparati dal Liebermann (l. c.)

$$C_6H_5-\underset{1}{\overset{+}{C}H}\overset{|}{=}\underset{|\,2}{\overset{|+}{C}H}-COOH$$

non possono spiegarsi con nessuna teoria strutturistica e neppure colla stereochimica, nè con le altre interpretazioni della medesima, mentre invece colla motochimica si possono giustificare tutti tre gli isomeri esistenti. Infatti i due atomi di carbonio nel mezzo della catena hanno due movimenti possibili che corrispondono a due motisomeri, inoltre si può concepire che metà della molecola si muova col moto I unitamente a C_1 o l'altra metà $\left(=\underset{2}{C}H-COOH\right)$

([1]) Marckwald, Berichte XXV, 3099.
([2]) A. Holt, Berichte XXV, 1690.

con moto II unitamente a C_2, insomma in modo completamente analogo alla benzildiossima il che corrisponde al terzo isomero.

Anche la propabile esistenza di due *acidi idromuconici* isomeri $COOH—CH_2—CH=CH—CH_2—COOH$ accennata dal A. v. Bayer e Rupe (¹) e risultante dalle esperienze dell'Ostwald (²) è facile a chiarirsi.

Gli acidi idrotereftalici ed idroftalici studiati e preparati dal A. v. Bayer (³) e precisamente quelli cosidetti ad isomeria fumaroide e malenoide si spiegano facilmente colla motochimica essendovi la presenza dei carbossili, i quali possono avere due movimenti. Se poi si ammette che nelle combinazioni *cicliche*, quando in *uno stesso nucleo* entrano due gruppi eguali capaci di motisomeria (in questo caso i carbossili), acciò si produca motisomeria per l'intera molecola sia necessario che questi gruppi siano uniti a carbonio che si muove nelle quattro unità di tempo (cioè non fornito di doppie valenze), allora si spiega molto bene come per gli acidi idrotereftalici $\Delta^{2.5}$, Δ^2 ed essaidrotereftalico, nonchè per gli idroftalici $\Delta^{3.5}$, Δ^4, Δ^3 ed essaidroftalico, sia possibile una motisomeria, mentre altrettanto non può dirsi per gli altri dodici isomeri, i quali sono dovuti a struttura differente.

Composti chetonici ed analoghi—Nello stesso modo che si spiegarono le due floroglucine, possono pure spiegarsi: gli eteri *succinilsuccinici*, gli eteri *diossichinonidrodicarbonici* e gli acidi *idrochinondicarbonici*; nonchè il *piridone*

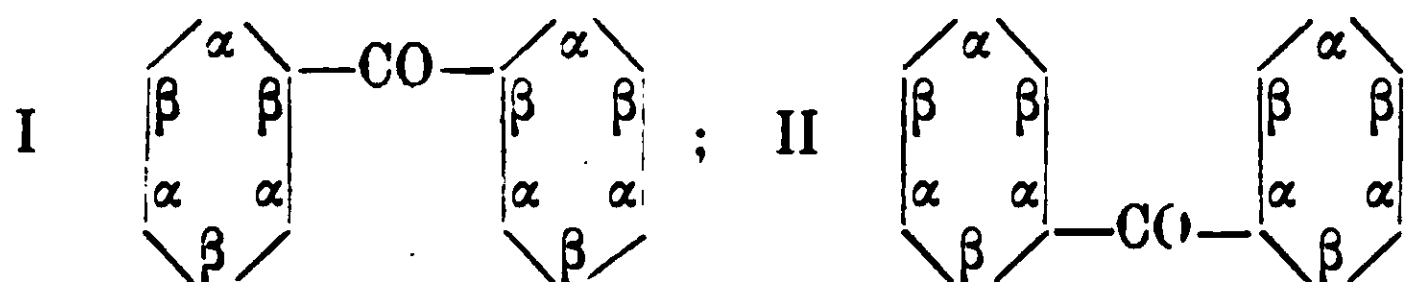
OH
H ╱╲ H
H ╲╱ H
N

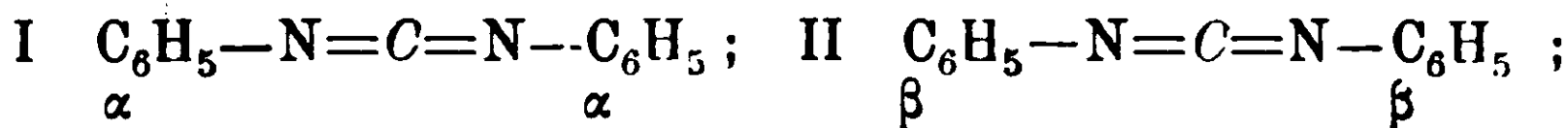
e simili composti rimanendo così intatta la costituzione del nucleo piridinico proposta da Körner per la prima volta (⁴).

I due *benzofenoni* possono spiegarsi ammettendo che in un caso il carbonio chetonico sia unito ai due nuclei mediante atomi che

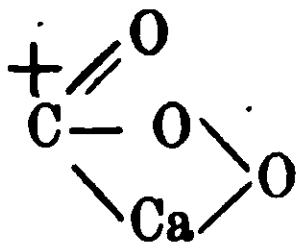
(¹) Ann. **256**, 15.
(²) Journ. f. pr. Chem. **31**, 460.
(³) Ann. **243**, 103; **251**, 257; **256**, ; **258**, ; **266**, 169; **269**, 145.
(⁴) Giornale di scienze natur. ed econom. Palermo 1869, Vol. V.

hanno egual movimento β e nel secondo caso egual movimento α:

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} \alpha \\ \beta\ \beta \\ \alpha\ \alpha \\ \beta \end{array} -CO- \begin{array}{c} \alpha \\ \beta\ \beta \\ \alpha\ \alpha \\ \beta \end{array} \; ; \quad \text{II}\quad \begin{array}{c} \alpha \\ \beta\ \beta \\ \alpha\ \alpha \\ \beta \end{array} -CO- \begin{array}{c} \alpha \\ \beta\ \beta \\ \alpha\ \alpha \\ \beta \end{array}$$

In modo analogo si spiegano i motisomeri delle *carbodifenilimidi*, preparati recentemente dal Schall [1]

$$\text{I}\quad \underset{\alpha}{C_6H_5}-N=C=N-\underset{\alpha}{C_6H_5}\; ; \quad \text{II}\quad \underset{\beta}{C_6H_5}-N=C=N-\underset{\beta}{C_6H_5}\; ;$$

e così tanti altri composti che si conoscono sotto il nome di tautomeri o stereoisomeri.

Per l' *acido acetacetico* si ritiene da parecchi chimici [2] che ne esistano due modificazioni a causa del suo comportamento differente ben caratteristico. Colla motochimica si può spiegare facilmente l'isomeria, senza ammettere una differenza, pochissimo probabile, nella struttura, e ciò prendendo in considerazione i movimenti del gruppo carbossilico, che già illustrai più sopra.

CHIMICA INORGANICA. *Eteromorfismo.* — Le sostanze appartenenti a questa classe hanno la proprietà di cristallizzare in differenti sistemi pur avendo la medesima composizione e costituzione. Ciò si spiegò in modi differenti, ed io credo che coll' aiuto della motochimica si arriverà più facilmente ad un' unica e sicura spiegazione. Così per esempio data questa formula $\overset{+}{}\begin{array}{l} /O\backslash \\ S{=}O \\ \;\;{=}O \\ \backslash O/ \end{array}Fe$ per il solfato di ferro si vede subito che lo solfo può urtare i 4 atomi di ossigeno nelle 4 unità di tempo in due modi differenti, corrispondenti forse alle due forme cristalline monoclina e rombica. Così per il carbonato di calce, se supponiamo una formula di costituzione $\begin{array}{l} +/\!\!/O \\ C-O\backslash \\ \;\;\backslash Ca/O \end{array}$ si spiegauo facilmente le due varietà a forma rombica

[1] Berichte XXV, 2880.

[2] Th. Zincke, Berichte XVII, 3030; Nef, Ann. **266**, 52; Freer, Journ. f. pr. Chem. **45**, 414; Berichte Ref. XXV, 508.

ed esagonale, giacchè il carbonio può avere due movimenti differenti rispetto ad =O, —O e —Ca. Altrettanto può dirsi per l'acido titanico se si ammette la formula

$$\begin{array}{l} \quad\;\; /\!\!/ O \\ Ti—O \\ \;|\quad\;\; | \\ Ti—O \\ \quad\;\; \backslash\!\!\backslash O \end{array}$$

, ecc. ecc.

Prima di finire ricorderò ancora che colla motochimica sono spiegabili certi fenemeni termochimici che differenziano gli isomeri di parecchie sostanze, il che non sarebbe in armonia colla stereochimica. Mentre per differenti movimenti di una stessa sostanza può esser in azione una differente energia ciò non si capisce per una differente posizione di atomi o gruppi atomici. Le ricerche di Louguinin (1) e Stohmann (2) vengono a comprovare quanto dissi, e le conclusioni a cui arrivò recentemente il Tanatar (3) nello studio dell'acido fumarico e maleico trovano la loro più splendida esplicazione nella motochimica.

In questa occasione porgo i più sentiti ringraziamenti al signor Prof. Körner, il quale gentilmente mise a mia disposizione molto materiale letterario storicamente importante.

Milano. Laboratorio di chimica organica della R. Scuola Superiore d'Agricoltura, 4 Maggio 1893.

Sul paraclorobromocimene e sui suoi prodotti di ossidazione;

nota di GIUSEPPE PLANCHER.

(*Giunta il 16 giugno 1893*).

Nell'intento di completare la serie dei derivati alogenici del cimone e studiare le proprietà e stabilire la costituzione di quelli

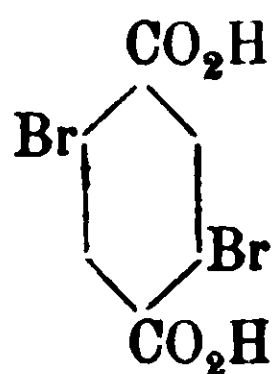
(1) Comp. rend. **108**, 1289; 1889 (Osipoff); Journ. f. prak. Chem. 1889, pag. 40.

(2) Journ. f. prak. Chemie **40**, 341-346.

(3) Ann. **273**, 54-55.

finora non preparati; come punto di partenza avendomi il Prof. Mazzara, al quale mi dichiaro obbligatissimo, ceduto questo campo di ricerche ho intrapreso le esperienze che fanno oggetto di questa nota.

Per ottenere un clorobromocimene la cui costituzione fosse certa e stabilita ho fatto agire il pentacloruro di fosforo sul bromotimol fus. a 55-56° ottenuto dal predetto ricercatore (1), e che per esso ha accertato la posizione *para* del bromo rispetto all' ossidrile, trasformandolo per la via del bromocimene e successiva ossidazione nell'acido bibromotereftalico

CO_2H
Br / \
| |Br
\ /
CO_2H

il quale possiede certamente questa struttura, perchè Claus e Kirsch (2) hanno da esso ottenuta per distillazione sull' ossido di calcio la parabibromobenzina fus. a 89°, e perchè Fileti e Crosa (3) l'hanno ottenuto dall'acido parabibromotoluico.

Ho fatto reagire 4 molecole di p-bromotimol con 1 di pentacloruro di fosforo. Il bromotimol impiegato era perfettamente secco e fondeva esattamente a 55-56°.

Ho scaldato la miscela delle due sostanze a bagno ad olio. Verso i 50° quando cioè la miscela cominciò a fondere si ebbe un forte sviluppo di acido cloridrico diminuito il quale la temperatura fu portata e mantenuta per circa 2 ore tra 160 e 180° con che si riattivò lo sviluppo di acido cloridrico; la temperatura fu in seguito innalzata fino a 200° con che la massa dapprima solidificatasi di nuovo divenne fluida, mentre ricadeva il clorobromocimene formatosi.

Dopo poco tempo si sospese l' operazione e la massa trattata con carbonato sodico diluito fu sottoposta a distillazione al vapor d' acqua. Restò nel pallone l' etere tri-bromotimilfosforico sotto

(1) Gazz. chim. ital. T. XVIII, 516.
(2) Journ. für praktische Chemie 1888, 37, 14.
(3) Gazz. chim. ital. T. XVIII, 309.

forma di una massa bruna e passò il clorobromocimene sotto forma di un liquido limpido ed incoloro.

Per liberarlo completamente dai prodotti estranei e principalmente dal bromotimol che poteva aver non reagito si lavò ripetutamente con idrato potassico e fu di nuovo distillato al vapor d'acqua.

Il clorobromocimene separato con imbuto a robinetto e seccato nel vuoto sull'acido solforico fu sottoposto a distillazione e passò interamente a 259-261° alla pressione di 750,86 mm.

Esso ha dato all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,36723 di sostanza diedero gr. 0,4918 di AgCl + AgBr.

Da cui si calcola:

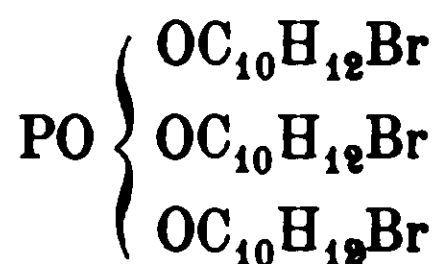
$$Br + Cl\ \% = 46,65.$$

Per la formola $C_{10}H_{12}ClBr$ si richiede %

$$Br + Cl = 46,66\ .$$

Esso è un liquido quasi inodoro molto rifrangente.

Etere tri-bromotimilfosforico

$$PO \begin{cases} OC_{10}H_{12}Br \\ OC_{10}H_{12}Br \\ OC_{10}H_{12}Br \end{cases}$$

L'etere tri-bromotimilfosforico rimasto nel pallone della distillazione al vapor d' acqua fu purificato sciogliendolo nell' alcool bollente. Da questo solvente in cui è solubilissimo a caldo e poco a freddo, si separa per raffreddamento allo stato liquido, però le ultime porzioni quelle cioè che si separano al di sotto di 40-50° sono solide e formano dei bei fiocchi bianchi di cristalli filiformi disposti a struttura raggiata.

Col tempo anche la parte liquida si solidifica in una massa giallo bruna di cristalli.

Si riesce bene ad averlo di colpo solido e bel bianco ricristallizzando da una miscela bollente di etere (1 p.) e di alcool (2 p.).

I cristalli aciculari disposti a fiocchetti, sono opachi e fondono a 94-95°.

All'analisi ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3858 di sostanza diedero gr. 0,0591 di pirofosfato di magnesio.

Vale a dire in rapporti centesimali:

trovato	calcolato per $C_{30}H_{36}O_4Br_3J$
$H_3PO_4 = 13,52$	$H_3PO = 13,40$

Ossidazione del clorobromocimene con acido nitrico diluito.

Gr. 10 di clorobromocimene sono stati riscaldati per 64 ore a ricadere con gr. 60 di acido nitrico concentrato e gr. 120 di acqua. Si sospese l'operazione quando tutto fu almeno apparentemente ossidato e si ebbe una poltiglia di cristalli.

Il prodotto fu gettato sopra filtro e lavato, le acque nitriche per diluizione non abbandonarono ulteriore quantità di cristalli, concentrate invece diedero piccola quantità di sostanza che fu unita alla prima.

Il miscuglio degli acidi sciolto in carbonato sodico lasciò un piccolo residuo oleoso che fu separato dapprima filtrando attraverso carta bagnata ed in seguito agitando la soluzione con etere; eliminato il quale per separazione con imbuto a robinetto e successivo riscaldamento a bagno maria, si riprecipitarono gli acidi formatisi nell'ossidazione del clorobromocimene con HCl diluito.

Da questo miscuglio, per distillazione al vapor d'acqua e lavatura ripetuta del residuo con benzina bollente e successiva cristallizzazioni dall'alcool e dall'acido acetico diluiti non che dall'acqua, non ho potuto aver puro che l'acido clorobromotereftalico ed anche esso, in causa delle difficoltà della separazione, in piccola quantità.

Le altre porzioni impure delle cristallizzazioni contengono, senza dubbio, gli acidi clorobromotoluico e clorobromocuminico.

Ho durato minor fatica ad ottenere l'acido clorobromotereftalico ed ho avuto un rendimento assai buono riscaldando il clorobromocimene (1 p.) con acido nitrico $d = 1,15$ (20 p.) per 12 ore a 180°, in tubi chiusi.

Il prodotto dell'ossidazione fu gettato sopra filtro e lavato alla pompa aspirante, con poca acqua indi seccato e lavato con benzina bollente.

Il residuo cristallizzato dall'acido acetico diluito (75 %) bollente si separò per raffreddamento in aghi brillanti alcuni assai lunghi, e che seccati all'aria fondono a 304-306° (corr. 308-310°) con lievissimo imbrunimento, cominciando a sublimare a 240° circa.

Esso è solubilissimo tanto a caldo quanto a freddo in alcool, meno solubile in acido acetico anche diluito, quasi insolubile in benzina anche bollente, solubile alquanto anche in acqua leggermente alcoolica o acetica a caldo come pure in acqua bollente.

Disseccato nel vuoto sull' acido solforico ha dato all' analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,32615 di sostanza diedero gr. 0,4113 di CO_2 e gr. 0,0583 di H_2O.

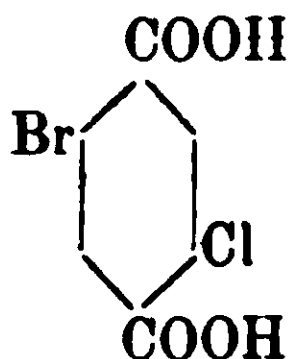
Cioè per 100 :

C = 34,38
H = 1,98

Por la formola $C_8H_4O_4BrCl$ si calcola % :

C = 34,34
H = 1,48

Esso è l'acido clorobromotereftalico della seguente struttura :

COOH
Br ⟨ ⟩ Cl
COOH

Clorobromotereftalato dietilico. — A caratterizzare meglio l' acido clorobromotereftalico ne ho preparato l'etere dietilico.

Gr. 2 di acido clorobromotereftalico sciolti in gr. 40 di alcool assoluto furono sottoposti a corrente di acido cloridrico gassoso ben secco, per otto ore, cioè sino a saturazione della soluzione raffreddato con ghiaccio.

Svaporato l' alcool il prodotto fu lavato con carbonato sodico diluito e cristallizzato dall'alcool ripetutamente, fonde a 115-116°,5.

Disseccato nel vuoto e sull'acido solforico ha dato all' analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,3887 di sostanza fornirono gr. 0,3824 di miscuglio di ClAg + BrAg.

Cioè in rapporti centesimali :

trovato %	calcolato per $C_{12}H_{12}O_4BrCl$
Cl+Br= 34,27	Cl+Br= 34,42

Per ottenere dalla ossidazione del clorobromocimene un miscuglio di acidi nel quale i possibili acidi clorobromotoluico e clorobromocuminico fossero relativamente al clorobromotereftalico in maggior quantità, ho operato in modo da sottrarre, il più che fosse possibile la miscela degli acidi che si viene man mano fornendo, all'ulteriore ossidazione.

Ho scaldato cioè a ricadere a bagno ad olio gr. 10 di clorobromocimene e gr. 60 di acido nitrico concentrato e gr. 120 di acqua. Dopo due giorni di riscaldamento nel liquido raffreddato si potè osservare una discreta quantità di cristalli sospesa nel liquido acido. Esso venne separato per filtrazione dall'acido decantato. L' olio rimasto nel pallone si tornò a far bollire di nuovo nello stesso acido nitrico. Così operando, togliendo cioè ad ogni mattina successiva ad un giorno di riscaldamento il prodotto formatosi, in 6 giorni tutto l'olio fu ossidato.

Le acque nitriche concentrate lasciarono deporre ulteriori quantità di prodotto che fu unito al precedente. Il prodotto rimasto nel pallone insieme a quello separato nel modo sopradetto, fu sciolto in carbonato ammonico; fu come ò detto di sopra, eliminata la parte oleosa che consta di una sostanza gialla, probabilmente un derivato nitrato del cimene, e la soluzione limpida d'un giallo paglierino fu decomposta con acido cloridrico diluito che precipitò un miscuglio bel bianco degli acidi in questione, il quale fu sottoposto a distillazione al vapor d'acqua per più giorni consecutivi. Le acque passarono quasi limpide, ma addizionate di carbonato ammonico e ridotte a piccolo volume e acidificate deposero il prodotto passato al vapor d'acqua. Era da attendersi che la porzione volatile fosse composta nella sua totalità di acido clorobromocuminico e quello rimasto nel pallone insieme a clorobromotereftalico fosse clorobromoparatoluico; ciò che però non ho riscontrato.

La porzione volatile seccata fu sciolta in benzina bollente; (bollente a 80-100°) da essa si depositarono per raffreddamento dei cristalli aciculari finissimi disposti a mammelloncini di struttura raggiata, e che furono ricristallizzati dall'acido acetico diluito. Essi si presentano sotto forma di bellissimi cristallini finissimi con splendore serico assai marcato e fondono a 185-187°

Il solvente benzinico per ulteriore concentrazione abbandonò dei piccoli prismetti disposti a fascio e che cristallizzati dall' acido acetico diluito diedero per punto di fusione 124-128°. Essi quantunque di aspetto assai bello non sono puri e per la loro piccola quantità non li ho potuti ulteriormente purificare.

La parte non volatile fu trattata con benzina bollente che lasciò inalterato l' acido clorobromotereftalico sopra descritto e sciolse l'acido clorobromotoluico che dal solvente si separò per raffreddamento in cristalli filiformi che ricristallizzati ripetutamente dall'acido acetico diluito, fondono a 187-188°.

Tutti i caratteri mi inducono a crederlo identico all'acido fus. a 185-187°, ma più puro.

La porzione più abbondante fus. a 185°,7 fu seccato nel vuoto sull'acido solforico e diede all'analisi i seguenti risultati :

I. gr. 0,2200 di sostanza fornirono gr. 0,3087 di CO_2 e gr. 0,0519 di H_2O

II. gr. 0,2282 di sostanza fornirono gr. 0,2980 di AgCl + AgBr.

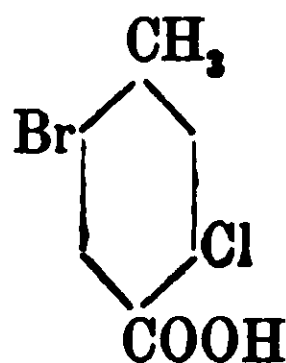
E in rapporti centesimali :

$$C = 38,27$$
$$H = 2,62$$
$$Cl + Br = 45,49$$

mentre si calcola per $C_8H_6O_2BrCl$ %:

$$C = 38,47$$
$$H = 2,40$$
$$Br + Cl = 46,29$$

Esso è quindi acido clorobromoparatoluico

CH_3 / Br / Cl / COOH

È solubile in alcool ed acido acetico tanto a caldo che a freddo, meno solubile se diluito, poco nel benzol e nella benzina, molto poco nell'acqua.

Il prodotto fus. a 124-128° in una combustione ha dato dei risultati molto vicini a quelli che si calcolano per l'acido clorobromocuminico, quantunque non coincidono in modo soddisfacente. Le porzioni impure relativamente abbondanti contengono azoto.

Ritornerò su questo argomento qualora posso disporre di maggior materiale.

Bromurazione del clorocimene dal timol.

Per aver più facilmente ed in maggior quantità il clorobromocimene suddescritto ho tentato di averlo bromurando il clorocimene dal timol.

Gr. 64 di clorocimene addizionati di pochissimo iodo furono trattati a freddo e assai lentamente con gr. 61 di bromo, anch'esso addizionato di pochissimo iodo. Il prodotto della reazione viene agitato ripetutamente con soluzione di idrato potassico e si separa mediante imbuto a robinetto, si lava con acqua distillata e si distilla al vapor d'acqua col quale passa lentamente.

Seccato in seguito sul cloruro di calcio, passò quasi tutto a 259-261°.

Ad assicurarmi che questo clorobromocimene è identico al suddescritto ho ossidato il primo e l'ultimo distillato cioè quello passante al disotto di 259°, e quello al di sopra di 261° con HNO_3 ad 1,15 di densità, scaldando per 12 ore a 180° in tubi chiusi ed ho ottenuto da ambedue le porzioni un acido che cristallizzato dall'alcool diluito e dall'acqua fonde a 304-305° (non corr.) ed il cui etere dietilico fonde a 115-116°,5 ed è identico al clorobromotereftalico già descritto.

Dalla bromurazione quindi del clorocimene dal timol si ottiene lo stesso clorobromocimene che si ottiene per azione del pentacloruro di fosforo sul bromotimol ciò che mostra che il bromo entrando nel clorocimene va in posizione *para* rispetto al cloro e mostra una volta di più l'attitudine del cimene di dare derivati bisostituiti con atomi o gruppi negativi, a costituzione para.

Parma. R. Istituto Chimico.

Sulla preparazione del p-bromotimol;

nota di GIUSEPPE PLANCHER.

(Giunta il 16 giugno 1893).

Armstrong e Thorpe ([1]) facendo agire il bromo sull'acido timolsolfonico hanno ottenuto bromotimol insieme a dibromotimol.

Paternò e Canzoneri ([2]) allo scopo di ottenere il bromotimolato metilico hanno fatto agire il bromo allo stato di vapore in corrente d' aria sul derivato metilico del timol ed anch' essi hanno ottenuto un prodotto costituito dal miscuglio del bromo- e dibromotimolato metilico.

Mazzara in seguito ([3]) ottenne bromotimol puro e con rendimento soddisfacente facendo agire il bromo sulla soluzione del timolato di benzoile in solfuro di carbonio.

Avendo avuto, in occasione delle mie ricerche intraprese sui derivati alogenati del cimene, bisogno di quantità rilevanti di bromotimol ho voluto vedere se esso si potesse ottenere puro e con un buon rendimento per l'azione diretta del bromo sul timol.

Quantunque il fatto dell'avere i ricercatori che sin quì si sono occupati di questo derivato rifuggito dalla bromurazione diretta del timol mi potesse far dubitar del buon esito della medesima, ho tuttavia tentato d' averlo per questa via, conoscendo la grande attitudine dei derivati monosostituiti del cimene di dare dei prodotti bisostituiti a struttura simmetrica bi- para per la sostituzione di un altro atomo di idrogeno della catena benzinica e perchè me lo faceva sperare per analogia la formazione di parabromofenol per azione diretta del bromo sulla soluzione acetica raffreddata del fenol ([4]).

Il risultato ha soddisfatte le mie speranze.

Ho operato nel modo seguente: gr. 25 di timol ben secco sciolti in gr. 50 di acido acetico glaciale e raffreddati con acqua vennero trattati con gr. 26 di bromo sciolto in egual peso di acido acetico.

([1]) Rep. Britis. Association 1875, p. 112.
([2]) Gazz. chim. ital. X , 237.
([3]) " " " XVIII, 516.
([4]) Körner, Aon. 137, 200. — Hubner e Breuken B 6, 171.

Il bromo fu introdotto nella soluzione del timol a goccia a goccia nello spazio di due ore circa e agitando incessantemente.

Il prodotto della reazione versato in 2 litri circa d'acqua si separa oleoso con spiccata tendenza a solidificare.

Per introduzione di un cristallo preformato di bromotimol si converte tosto in una densa poltiglia di cristalli che si raccoglie su filtro che arresta qualunque traccia di prodotto.

La sostanza fu sciolta in seguito nell'idrato sodico e la soluzione filtrata, acidificata con acido solforico diluito, lasciò deporre un prodotto cristallino bel bianco e quasi esente da prodotti oleosi.

La massa cristallina si lasciò asciugare all' aria e fu spremuta quindi fra carta da filtro sotto un torchio a mano per toglierle le porzioni oleose.

Restò una massa di cristalli pesante gr. 29, fus. a 52-53°.

In successive operazioni trovai molto pratico e spedito, invece di sciogliere in idrato potassico il bromotimol già separato, versare direttamente la soluzione acetica della bromurazione in una soluzione concentrata di carbonato di ammonio a poco per volta ed agitando fortemente, indi separare il prodotto solidificato, come sopra per filtrazione, farlo asciugare e spremerlo fra carta. Le perdite sono minori.

Tutte queste operazioni sono state eseguite durante la stagione fredda ed all' aperto onde avere la più pronta solidificazione del bromotimol e quindi un rendimento maggiore.

Il bromotimol cristallizzato dalla benzina (bollente a 70-90°) bollente nella quale è solubilissimo si separa in belle tavole rombiche alcune assai grosse e fonde a 55-56°.

Ad assicurarmi che le quantità degli isomeri possibili del p-bromotimol che nella bromurazione si formano e costituiscono la porzione oleosa, sono relativamente piccole, ho trasformato il prodotto greggio già spremuto fra carta, nel suo etere benzoilico, mediante l'azione del cloruro benzoico sotto la pressione di $^1/_2$ atmosfera e riscaldando a 160°; ed ho ottenuto un prodotto esclusivamente costituito dal bromotimolato di benzoile già descritto da Mazzara [1] ed ottenuto da lui bromurando il timolato di benzoile fondente a 65-66°.

(1) Loco citato.

Aggiungo che il mio prodotto cristallizzato ripetutamente dall'alcool e dall'etere di petrolio diede per punto di fusione 67-67°,5, ciò che del resto ho constatato avvenire anche col bromotimolato di benzoile, preparato col metodo descritto da Mazzara, dopo ulteriore purificazione.

Le carte tra le quali era stato spremuto il bromotimol seccate diligentemente sono state lavate con benzina in apparecchio a spostamento a ricadere ed il prodotto oleoso che si ottiene dall'evaporazione della benzina fu esso pure trasformato nell'etere benzoilico come sopra.

L' etere sciolto in alcool bollente depose un liquido spesso che venne dopo alcuni giorni solidificando in parte. La parte solida separata fu identificata col bromotimolato di benzoile fus. a 67-67°,5. Non mi sono curato della parte oleosa, che tuttavia posseggo e resta tale, giacchè la sua quantità è assai piccola. Essa probabilmente è costituita dall' etere benzoilico di un isomero del bromotimol mescolato con timolato di benzoile.

Il bromotimol formatosi in questa bromurazione, in modo assolutamente prevalente, è adunque il p-bromotimol.

Se già non bastassero a stabilire la costituzione di questo derivato le ricerche di Mazzara [1] anche il metodo di formazione quì descritto ne è una nuova, benchè debole prova, per chi riguardi l'analogia già da me fatta rilevare col metodo di formazione del parabromotenol.

Il Claus, benchè avesse egli stesso stabilita la formola dell'acido p-bibromotereftalico sul quale Mazzara fonda la costituzione del p-bromotimol, pure ha potuto revocare in dubbio [2] la costituzione da quest'ultimo assegnatagli, propendendo piuttosto ad attribuirgli, la posizione *meta* del bromo rispetto all'ossidrile, perchè in un caso analogo cioè nella bromurazione del metacresolato di acetile il bromo va appunto alla posizione meta, del legame etereo [3].

Ora io suppongo che il Claus non conoscesse allora lo ricerche di Mazzara le quali non lasciano dubbio alcuno, a meno però che il Claus volesse ritenere che il suo acido bibromotereftalico non abbia costituzione para.

(1) Gazz. chim. ital. XVIII, 518.

(2) Claus, Journal für prakt. Ch. **43**, 354.

(3) Claus ed Hirsch, Journal für praktische Chem. **39**, 477.

Mi pare poi che il fatto citato del m-bromo-m-cresol non sia perfettamente analogo a quello del bromotimol, giacchè in esso non esiste come nel timol simmetria bilaterale degli atomi d'idrogeno sostituibili rispetto l'ossidrile ed i gruppi CH_3 e C_3H_7; anzi troverei questo di analogo, che tanto nel caso del metacresol come nel caso del bromotimol si formano di preferenza i derivati più simmetrici possibili.

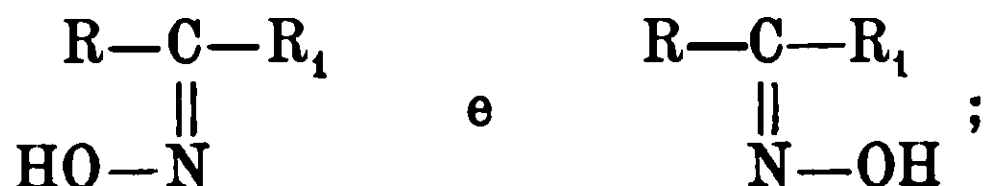
Parma. R. Istituto Chimico.

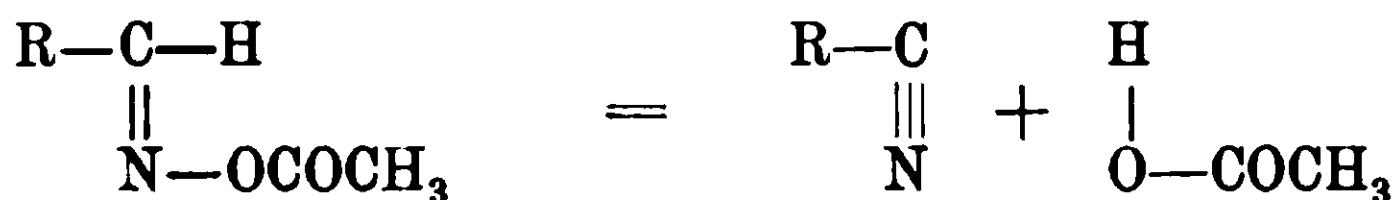
Influenza dei radicali alcoolici sulla stabilità di alcune anidridi interne di acidi ossimmidici;

memoria di A. HANTZSCH e A. MIOLATI.

(Giunta il 26 giugno 1893).

In seguito a ricerche puramente chimiche nel gruppo delle ossime, è risultato, che nelle ossime asimmetriche, della formola di struttura $\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}OH$, la natura dei radicali R e R_1 ha non solo grande influenza sulla stabilità, rispettivamente sull'esistenza, delle due configurazioni isomere

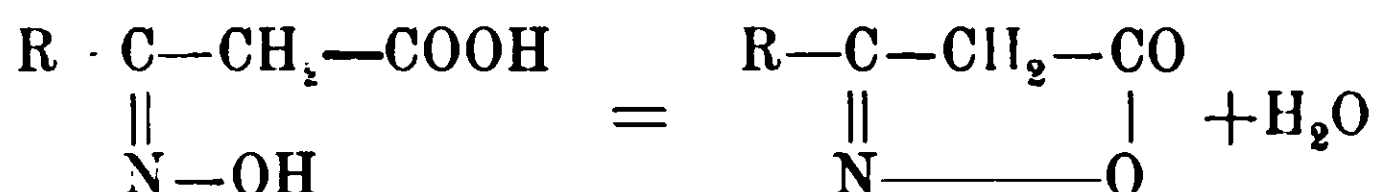
$$\begin{matrix} R-C-R_1 \\ \| \\ HO-N \end{matrix} \quad \text{e} \quad \begin{matrix} R-C-R_1 \\ \| \\ N-OH \end{matrix}\;;$$

ma bensì anche sulle reazioni intramolecolari nelle ossime di analoga configurazione, cioè sulla distanza assuluta di quei corpi che nella molecola stessa, vengono in questi processi tra di loro in reazione ([1]). Così p. es. sia ricordato che le cosidette sinaldossime, in forma dei loro acetati, si scompongono secondo l'equazione:

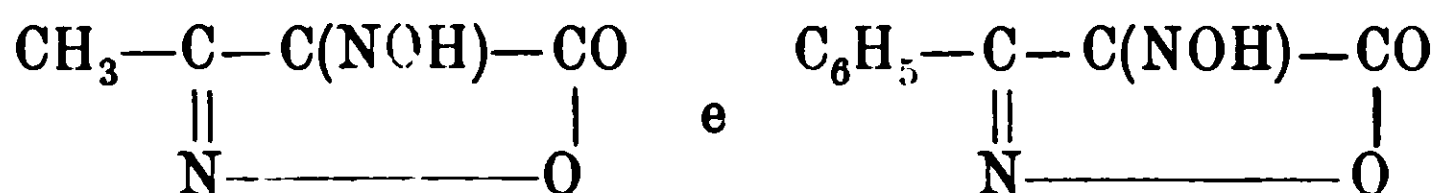
$$\begin{matrix} R-C-H \\ \| \\ N-OCOCH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} R-C \\ ||| \\ N \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ O-COCH_3 \end{matrix}$$

([1]) A. Hantzsch, Berl. Ber. XXV, 2164.

quasi spontaneamente quando R è eguale a CH_3 o in generale a C_nH_{2n+1}, che il processo è qualche cosa più lento quando $R=C_4H_3S$, ancora di più quando $R = C_6H_5$ e che infine la scomposizione non avviene più spontaneamente quando R=COOH oppure a CH_2—COOH.

Del tutto analoghi sono i rapporti che passano tra alcuni acidi chetossimmici e le loro anidridi, gli isossazoloni, che analogamente ai lattoni si formano per eliminazione intramolecolare di una molecola d'acqua.

Il processo

```
R · C—CH₂—COOH         R—C—CH₂—CO
    ||            =       ||     |   +H₂O
    N—OH                  N——————O
```

avviene di nuovo più facilmente quando $R = CH_3$ ed un poco più difficilmente quando $R = C_6H_5$; in altri termini il metilossazolone si dimostrò, nelle ricerche fatte per scindere il suo anello, più stabile del fenilossazolone. La medesima cosa risultò anche dallo studio dello stato in cui si trovavano le anidridi degli acidi metil e fenilgliossimcarbonici, cioè il metil e fenilossimmidoossazoloni,

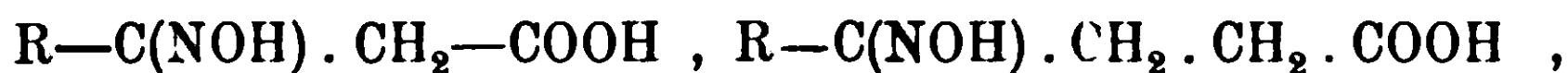
```
CH₃—C—C(NOH)—CO           C₆H₅—C—C(NOH)—CO
    ||       |       e         ||       |
    N————————O                 N————————O
```

in soluzione acquosa. Ambedue le anidridi vengono parzialmente trasformate negli acidi gliossimcarbonici corrispondenti; ma lo stato d'equilibrio, nelle medesime condizioni di ricerca, viene raggiunto dopo circa un giorno per il derivato fenilico, mentre per il metilico solamente dopo tre ([1]). Se si pone poi, in ambedue i casi quì accennati, R = H oppure COOH, ne risultano allora da una parte gli acidi β-ossimmidopropionico H . C(NOH)—CH_2COOH e ossimmidosuccinico COOH . C(NOH) . CH_2 . COOH , dall' altra gli acidi diossimmidopropionico H . C(NOH) . C(NOH) . COOH e diossimmidosuccinico COOH . C(NOH) . C(NOH) . COOH nei quali è sparita totalmente la tendenza ad anidrificarsi: questi acidi esistono sotto tutte le condizioni solamente allo stato libero.

([1]) A. Hantzsch e A. Miolati, Zeitsch. f. phys. Chemie X, 28, 30.

Basandosi su queste osservazioni fatte nelle ossime le più disparate i singoli radicali poterono venir ordinati in una serie [1], in rapporto alla loro influenza nell' agevolare o nell' impedire queste reazioni intramolecolari, che per lo più avvengono coll'eliminazione di acqua. Quì sia rilevato che i radicali alcoolici si trovavano all' ultimo limite di questa serie, perchè agevolano più di tutti queste reazioni.

Le ricerche fatte finora erano però per lo più di carattere qualitativo e la serie suddetta si fondava più su apprezzamenti che su un confronto numerico dell' azione dei singoli radicali. Misure quantitativamente esatte, in rapporto all'influenza dei residui alcoolici, vennero già fatte da noi, sugli acidi α-ossimmidici della configarazione generale $C_nH_{2n+1}-\underset{\underset{N-OH}{\|}}{C}-COOH$ [2]. Mentre che il peso molecolare degli alchili aumentava regolarmente, le costanti di affinità degli acidi aumentavano e diminuivano periodicamente, nel medesimo senso che le loro differenze diventavano più piccole. Ciò venne interpretato nel senso che la distanza tra il carbossile ed il gruppo ossimmidico si cambiava a secondo dei gruppi.

Ricerche analoghe, ma di valore più assoluto, le abbiamo estese anche agli acidi β- e γ-ossimmidici, sebbene che la natura di queste sostanze esigesse un altro metodo di ricerca. Poichè, gli acidi β- e γ-ossimmidici

$$R-C(NOH).CH_2-COOH \quad , \quad R-C(NOH).CH_2.CH_2.COOH \quad ,$$

come appunto venne accennato, esistono spesso solamente sotto forma di anidridi interne e non allo stato libero, così l' influenza dei radicali sulla configurazione ed indirettamente sulla lontanza tra i due ossidrili, dovette venir determinata studiando quantitativamente il processo d' anidrificazione intramolecolare di acidi di costituzione e di configurazione analoga.

La determinazione della velocità dell'eliminazione intramolecolare oppure dell' addizione di acqua, cioè la velocità della formazione

(1) A. Hantzsch, Berl. Ber. XXV, 2168.

(2) A. Hantzsch e A. Miolati, Zeitsch. f. phys. Chemie X, 10.

dell'acido aperto dalla sua anidride interna oppure la velocità del processo inverso, servì di criterio onde determinare come la configurazione assoluta veniva influenzata dai residui degli idrocarburi; essa può venir in altri termini considerata come la misura della distanza intramolecolare degli ossidrili tra di loro reagenti, distanza che viene cambiata dall'influenza dei gruppi che si trovano nella molecola.

I rapporti tra gli acidi β- e γ-ossimmidici e le loro anidridi interne ricordano in ogni punto, i rapporti tra i γ- e i δ-ossiacidi ed i lattoni, rapporti che vennero quantitativamente studiati da Hjelt ed Henry. Anche nel nostro caso, come in quello dei lattoni erano possibili due metodi di ricerca; si poteva cioè determinare, analogamente ad Henry ([1]), la velocità con cui gli ossazoloni per mezzo degli alcali si trasformano nei sali degli acidi aperti, oppure analogamente al metodo usato da Hjelt ([2]) la velocità con cui gli acidi si anidrificavano quando venivano posti in libertà dai loro sali.

Noi ci siamo serviti per cause speciali solamente del primo metodo. Le ricerche colle anidridi interne degli acidi β-ossimmidici non diedero però buoni risultati in causa della grandissima sensibilità di questi corpi, di fronte agli alcali; come risulta per il metil- e fenilossazolone dai fatti sopra esposti.

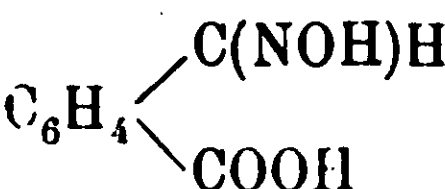
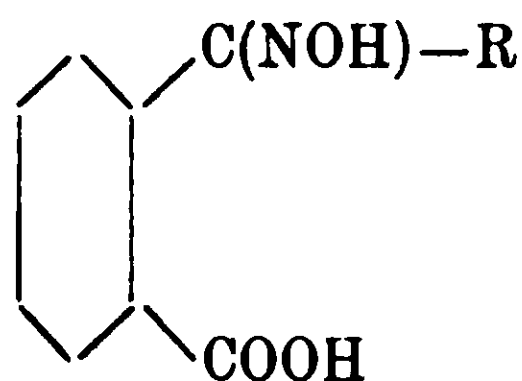
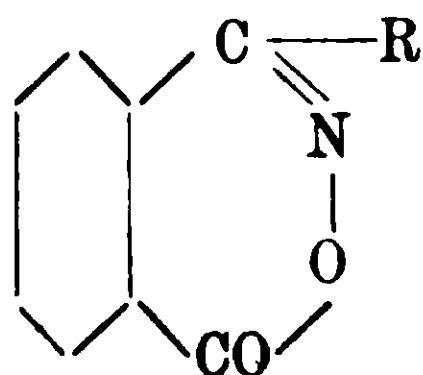
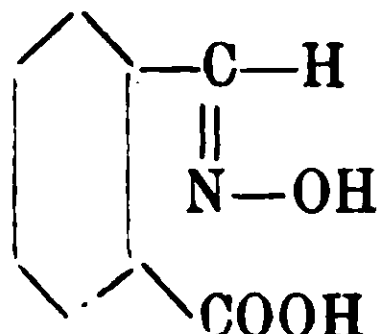
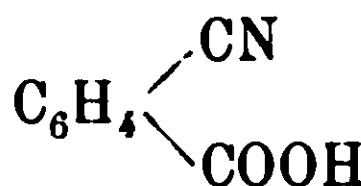
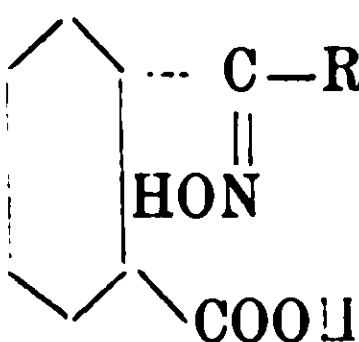
Queste sostanze, le quali sono già in soluzione acquosa parzialmente idrate, vengono dagli alcali, anche in soluzione molto diluita, così rapidamente trasformate nei sali degli acidi β-ossimmidici, che il processo presenta quasi il carattere d'una neutralizzazione netta, ciò che rendeva assolutamente impossibile di determinare anche approssimativamente la velocità con cui avveniva la reazione.

Le nostre ricerche si dovettero perciò limitare all'anidrificazione degli acidi γ-ossimmidici, e anche quì solamente ad un gruppo determinato di essi. I rappresentanti più semplici dei medesimi, come p. es. l'ossima dell'acido levulinico

$$CH_3{-}C(NOH).CH_2\ CH_2.COOH\ ,$$

non si anidrificano punto e perciò non poterono esser presi in con-

([1]) Zeitsch. f. phys. Chemie X, 96.

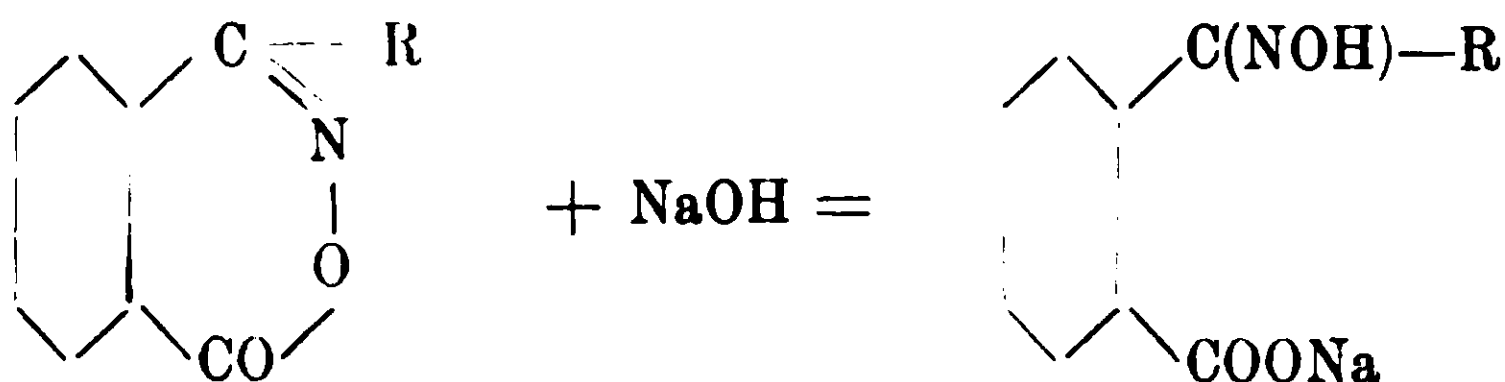
([2]) Acta Soc. scient. Fenn. XVIII e XIX.

siderazione. Un materiale di ricerca molto adatto lo trovammo finalmente negli acidi γ-ossimmidici aromatici, della formola generale di struttura

$C_6H_4 \begin{cases} C(NOH)-R \\ COOH \end{cases}$ le cui anidridi hanno la formola: $C_6H_4 \begin{cases} C=N-O \\ CO \end{cases}$ (C—R, N, O, CO in anello)

In questa serie si conoscono solamente le anidridi, ciò che è certamente causato dal fatto che, contrariamente a quello che avviene per gli acidi affini saturi, i gruppi C(NOH) e COOH essendo uniti al nucleo benzenico, sono fissati nella posizione maleinoide, mentre nell'altro caso gli acidi possono assumere la posizione fumaroide opposta più stabile. Quand' anche il primo membro della serie, per R = H faccia eccezione, cioè quand'anche l'ossima dell'acido ftalaldeico $C_6H_4 \begin{cases} C(NOH)H \\ COOH \end{cases}$ esista allo stato libero, è in causa del fatto già osservato più volte, che il gruppo C(NOH).H è più stabile nella configurazione $\begin{matrix} -C-H \\ \Vert \\ N-OH \end{matrix}$, mentre invece il gruppo C(NOH)—CxHy è più stabile nella configurazione opposta $\begin{matrix} -C-CxHy \\ \Vert \\ HO-N \end{matrix}$. Perciò l'ossima dell'acido ftalaldeico $C_6H_4 \begin{cases} \begin{matrix} -C-H \\ \Vert \\ N-OH \end{matrix} \\ COOH \end{cases}$ se elimina acqua non è per dare un' anidride ma per formare il nitrile $C_6H_4 \begin{cases} CN \\ COOH \end{cases}$, mentre i composti alchilici in causa della loro configurazione opposta $C_6H_4 \begin{cases} \begin{matrix} C-R \\ \Vert \\ HON \end{matrix} \\ COOH \end{cases}$ danno, come fu acconnato, anidridi analoghe ai lattoni.

Queste anidridi ossimmiche degli acidi acetofenone e propiofe-

noncarbonici, ecc. si lasciano preparare facilmente condensando prima l'anidride ftalica coll'anidride d' un acido grasso per mezzo del sale sodico anidro dell'acido corrispondente [1] e trattando poi l'acido monocarbonico $C_6H_4\begin{cases} CO\,.\,CH_2R \\ COOH \end{cases}$, risultante dall'acido dicarbonico intermedio $C_6H_4\begin{cases} CO\,.\,CHR-COOH \\ COOH \end{cases}$, con una soluzione alcalica d' idrossilammina con cui si forma l' anidride dell' ossima $C_6H_4\begin{cases} C(NOH)CH_2R \\ COOH \end{cases}$ [2].

In causa della insolubilità di queste anidridi nell' acqua, la velocità della loro scomposizione per mezzo dell' idrato sodico, non potè venir determinata in soluzione acquosa, ma solamente in soluzione alcoolica. Con ciò oltre d'avere il vantaggio che il processo non poteva essere disturbato dall' autocatalisi, come osservarono l'Henry [3] ed il Collan [4], la reazione veniva anche alquanto rallentata.

Le determinazioni vennero fatte a 25^0 e in soluzione $^1/_{200}$ normale. A 190 cm^3. di una soluzione $^1/_{190}$ normale dell'ossimanidride nell' alcool al 90 $^0/_0$, venivano aggiunti 10 ccm. di una soluzione $^1/_{10}$ normale d'idrato sodico nell'alcool: dal momento della miscela veniva misurato il tempo con un cronometro a quinti di secondo; dopo un certo numero di minuti venivano presi dalla soluzione con una pipetta calibrata esattamente, 20 ccm nei quali si determinava l'alcali libero con acido cloridrico titolato circa $^1/_{100}$ normale adoperando la fenolftaleina come indicatore.

Il processo

$$C_6H_4\begin{cases} C=R \\ \quad\; \diagdown N \\ \qquad | \\ \qquad O \\ CO\diagup \end{cases} + NaOH = C_6H_4\begin{cases} C(NOH)-R \\ COONa \end{cases}$$

([1]) Gabriel e Michael, Berl. Ber. X, 1552; XI, 1013.

([2]) Gabriel, Berl. Ber. XVI, 1995.

([3]) l. c.

([4]) Zeitsch. f. phys. Chemie X, 130 (1892).

è retto, essendo una reazione di secondo ordine in cui i corpi reagenti sono in quantità equimolecolari, dalla nota equazione differenziale :

$$\frac{dx}{dt} = c(A-x)^2$$

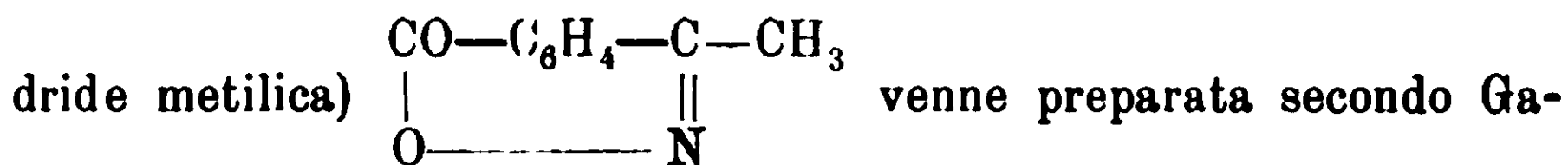
la di cui integrazione, considerando che per $t = o$, x è pure $=o$, dà l'espressione seguente :

$$Ac = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$$

in cui A esprime il numero degli equivalenti prima della reazione, x il numero dei medesimi che dopo il tempo t hanno tra loro reagito.

La velocità della scomposizione di queste ossimanidride era ancora, nelle condizioni in cui abbiamo esperimentato, circa dieci volte maggiore della scomposizione analoga dei lattoni. Anche nel caso dell'anidride più stabile dopo un minuto era trasformato già circa il 40 $^0/_0$ della quantità totale, mentre in quello della più labile più del 80 $^0/_0$. Questo fatto causò che le singole determinazioni non diedero un concordamento assoluto, poichè avvenendo la scomposizione così rapidamente, (il tempo impiegato per la scomposizione completa era circa di 15 minuti) i risultati venivano influenzati notevolmente dal tempo che si impiegava nella titrazione e che non poteva venir calcolato; a ciò s'aggiungeva anche che la quantità di alcali libero dopo alcuni minuti era piccolissima, p. es. nel caso più favorevole, dopo un minuto dal principio della reazione erano ancora liberi solamente 0,3 mmg. di idrato sodico.

Però le medie diedero risultati soddisfacenti. Esse sono dedotte da una serie di determinazioni, di cui solamente alcune, sono date nelle tavole seguenti. I risultati verranno poi discussi in fine.

1° L'*anidride interna dell'ossima dell'acido acetilbenzoico* (Anidride metilica) $\begin{array}{l} CO-C_6H_4-C-CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ O \text{------------} N \end{array}$ venne preparata secondo Gabriel e Michael [1] dall'acido ftalilacetico.

[1] Berl. Berichte XVI, 1993.

1ª *Serie.*

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
2	0,0032432	0,0017568	1,8419	0,9210
4	0,0041667	0,0008333	5,0002	1,2501
6	0,0043502	0,0006498	6,6949	1,1158
8	0,0045437	0,0004563	9,9571	1,2446
10	0,0046528	0,0003472	13,4010	1,3401
12	0,0046971	0,0003027	15,5180	1,2932
14	0,0047321	0,0002679	17,6670	1,2619
16	0,0047619	0,0002381	20,0305	1,2519

Media = 1,2098

2ª *Serie.*

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0,0024058	0,0025942	0,9274	0,9274
2	0,0032738	0,0017262	1,8966	0,9484
3	0,0036856	0,0013144	2,8040	0,9347
4	0,0040774	0,0009226	4,4195	1,1049
5	0,0042550	0,0007440	5,7189	1,1438
6	0,0044097	0,0005903	7,4707	1,2437
8	0,0045437	0,0004563	9,9571	1,2446
10	0,0046428	0,0003572	13,0003	1,3000

Media = 1,1060

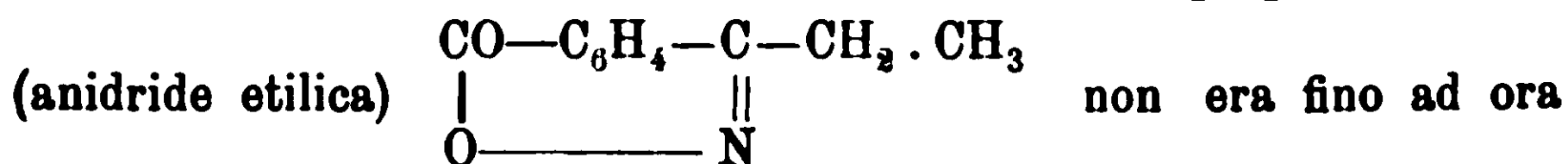
3ª *Serie.*

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0,0023761	0,0026239	0,9055	0,9055
2	0,0033384	0,0016616	2,0091	1,0046
3	0,0036211	0,0013789	2,6260	0,8753
4	0,0039187	0,0010813	3,6240	0,9060
5	0,0041122	0,0008978	4,5804	0,9161
6	0,0043601	0,0006399	6,8142	1,1357
7	0,0044296	0,0005704	7,7655	1,1093
10	0,0046627	0,0003373	13,8240	1,3824

Media = 1,0294

Media delle 3 serie : $Ac = 1,1151$

2° L' *anidride interna dell' ossima dell' acido propionilbenzoico*

$$\begin{array}{l} CO-C_6H_4-C-CH_2.CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ O-\!-\!-\!-\!-\!-\!-N \end{array}$$

(anidride etilica) non era fino ad ora conosciuta. L'abbiamo preparata dall'acido ortopropiofenoncarbonico per l'azione di una soluzione d'idrossilammina alcalina, e purificata per ripetute cristallizzazioni dall' alcool bollente. Essa si presenta come tutti i suoi omologhi, sotto forma di piccoli aghetti bianchi fusibili a 113-114°. Essa è facilmente solubile soltanto nell'alcool bollente, negli alcali si discioglie con colore giallo, dall'ammoniaca non viene intaccata.

	calcolato per $C_{10}H_9NO$,	trovato
C =	68,56 per cento	68,20
H =	5,14 „ „	5,30
N =	8,00 „ „	8,16

1ª *Serie.*

t	*x*	(*A*—*x*)	*x* : (*A*—*x*)	*Ac*
1	0,0021479	0,0028521	0,7531	0,7531
2	0,0028919	0,0021081	1,3719	0,6859
3	0,0035566	0,0014434	2,4640	0,8213
4	0,0037699	0,0012301	3,0647	0,7662
5	0,0039832	0,0010168	3,9173	0,7834
6	0,0040824	0,0009176	4,4488	0,7413
8	0,0042758	0,0007242	5,9043	0,7380
10	0,0044147	0,0005853	7,5430	0,7543
11	0,0044643	0,0005357	8,3336	0,7576
14	0,0045645	0,0004355	10,7010	0,7643
16	0,0046280	0,0003724	12,4405	0,7744

Media = 0,7584

2ª *Serie.*

t	*x*	(*A*—*x*)	*x* : (*A*—*x*)	*Ac*
1	0,0022270	0,0027730	0,8032	0,8032
2	0,0027334	0,0022666	1,2078	0,6039
3	0,0034180	0,0015820	2,1601	0,7200
4	0,0037054	0,0012946	2,8622	0,7156
5	0,0038990	0,0011010	3,5410	0,7082
6	0,0041667	0,0008333	4,9999	0,8333
11	0,0044296	0,0005704	7,7655	0,7060

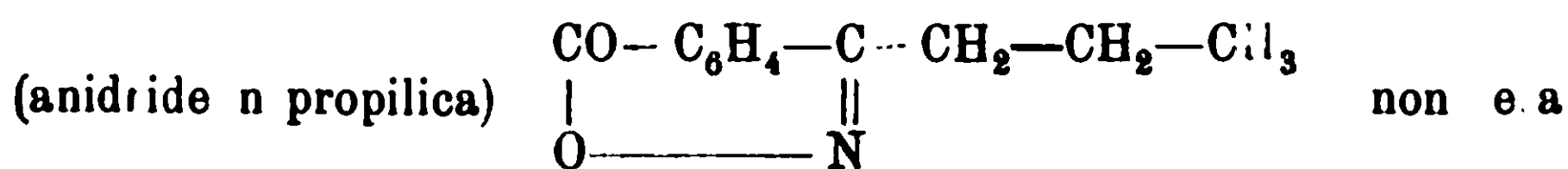
Media = 0,7272

3ª *Serie.*

t	x	$(A-x)$	$x:(A-x)$	Ac
1	0,0020780	0,0029220	0,7113	0,7113
2	0,0027233	0,0022767	1,1962	0,5981
3	0,0034697	0,0015304	2,2900	0,7633
4	0,0037200	0,0012800	2,9070	0,7269
5	0,0039409	0,0010591	3,7331	0,7466
6	0,0042806	0,0007194	4,7361	0,7893
9	0,0043651	0,0006349	6,8752	0,7638

Media = 0,7285
Media delle 3 serie : $Ac = 0,7380$

3° L' *anidride interna dell' ossima dell' acido n-butturilbenzoico*

(anidride n propilica) $\begin{array}{l} CO-C_6H_4-C-CH_2-CH_2-CH_3 \\ | \qquad\qquad\;\; \| \\ O\text{———————}N \end{array}$ non è a

stata, come pure per l'acido buttirofenoncarbonico corrispondente, ancora preparata. Quest'ultimo acido non venne nemmeno isolato, perchè il prodotto della condensazione delle anidridi n-buttirica e ftalica, per mezzo del buttirato sodico fuso, venne prima riscaldato con idrato potassico concentrato e poi con idrossilammina. Acidificando la soluzione si separa l' ossima greggia allo stato di olio che a poco a poco si rapprende.

L'ossimanidride venne purificata per ripetute precipitazioni coll' acqua prima dalla sua soluzione nell' acido acetico glaciale poi della soluzione alcoolica. Con questo trattamento, che fu da noi trovato il migliore, s' ottiene l' anidride in aghi lunghi sottili che fondono a 60°, i quali nell'alcool sono facilmente solubili anche a freddo e che anche dall'acqua bollente vengono in confronto degli omologhi inferiori, notevolmente disciolti :

	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$	trovato
N	7,40 per cento	7,49 per cento

1ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0019148	0,0030852	0,6206	0,6206
2	0,0028622	0,0021378	1,3388	0,6694
3	0,0032640	0,0017360	1,8800	0,6267
4	0,0035615	0,0014385	2,4760	0,6190
5	0,0038403	0,0011517	3,3229	0,6646
6	0,0039880	0,0010120	3,9412	0,6568
8	0,0041912	0,0008088	5,4668	0,6833
9	0,0043105	0,0006895	6,2520	0,6724
10	0,0043552	0,0006448	6,7000	0,6700
12	0,0044991	0,0005009	8,9875	0,6489

Media = 0,6532

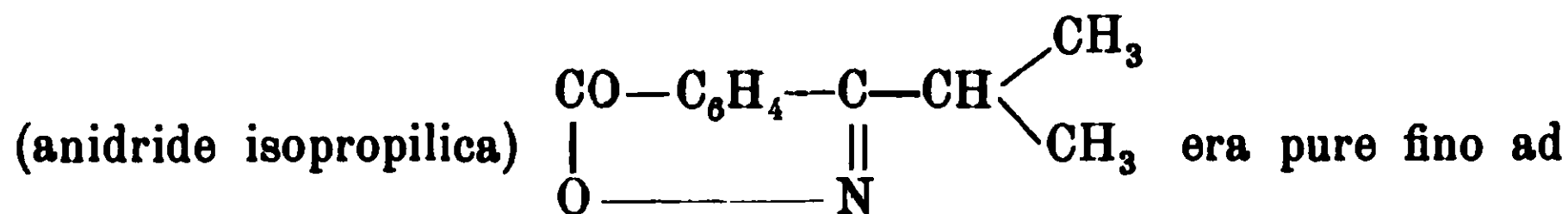
2ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0019802	0,0030198	0,6565	0,6565
2	0,0028424	0,0021576	1,3174	0,6587
4	0,0035665	0,0014335	2,4880	0,6220
5	0,0038492	0,0011508	3,3450	0,6690
6	0,0040080	0,0009920	4,0402	0,6783
8	0,0041816	0,0008184	5,1092	0,6387
9	0,0042758	0,0007242	5,9043	0,6560
10	0,0043254	0,0006746	6,4120	0,6460
11	0,0043849	0,0006151	7,1292	0,6481
12	0,0044172	0,0005828	7,6480	0,6374

Media = 0,6506

Media delle due serie : *Ac* = 0,6519

4° *L' anidride interna dell' ossima dell' acido isobuttirilbenzoico*

$$\begin{array}{l} \mathrm{CO-C_6H_4-C-CH}\langle^{\mathrm{CH_3}}_{\mathrm{CH_3}} \\ |\qquad\qquad\quad \| \\ \mathrm{O}\text{———————}\mathrm{N} \end{array}$$

(anidride isopropilica) era pure fino ad ora sconosciuta sebbene l'acido chetonico corrispondente fosse già stato preparato e precisamente dall'isopropilidenftalide che si forma condensando l' anidride ftalica o coll' acido pirotartarico, o con

quello isobuttirico. Però, ottenendo noi con questi metodi rendimenti molto piccoli, abbiamo seguito la medesima via come per il composto normale, adoperando cioè invece di anidride buttirica normale, l'anidride isobuttirica. Il composto isopropilico, purificato nella medesima maniera del composto isomero, cristallizza pure in aghetti finissimi che fondono a 77-78°.

	calcolato per $C_{11}H_{11}NO_2$	trovato
N =	7,40 per cento	7,42 per cento

1ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0017511	0,0032489	0,5390	0,5390
2	0,0025050	0,0024950	1,0040	0,5020
4	0,0033383	0,0016617	2,0090	0,5018
5	0,0035814	0,0014186	2,5246	0,5049
6	0,0037699	0,0012301	3,0718	0,5120
7	0,0039159	0,0010841	3,6124	0,5161
8	0,0040526	0,0009474	4,2776	0,5347
10	0,0042064	0,0007936	5,3002	0,5300
12	0,0043254	0,0006746	6,4120	0,5344
14	0,0044048	0,0005952	7,4003	0,5282

Media = 0,5203

2ª *Serie.*

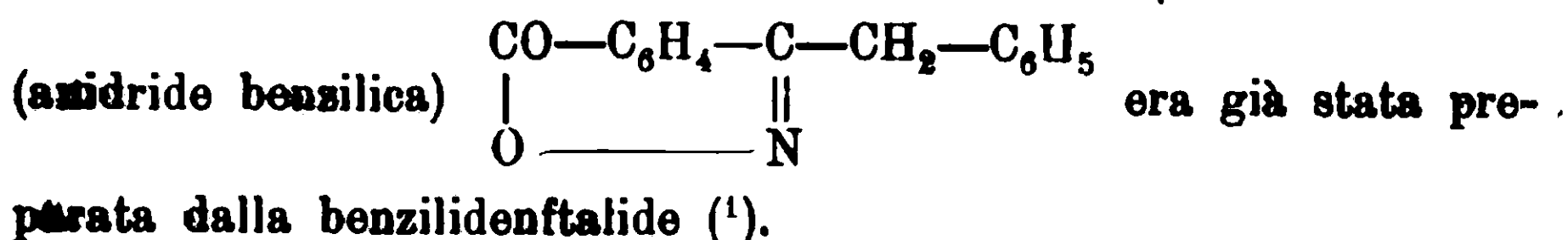
t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0017759	0,0032241	0,5508	0,5508
2	0,0024802	0,0025198	0,9843	0,4922
3	0,0029564	0,0020436	1,4501	0,4834
4	0,0033532	0,0016468	2,0362	0,5091
5	0,0035963	0,0014037	2,5620	0,5124
7	0,0039187	0,0010813	3,6240	0,5177
8	0,0040625	0,0009375	4,3846	0,5480
9	0,0041022	0,0008978	4,5974	0,5108
11	0,0042560	0,0007440	5,7203	0,5200
12	0,0043056	0,0006944	6,2002	0,5167
15	0,0044246	0,0005754	7,6899	0,5123

Media = 0,5149

Media delle due serie : *Ac* = 0,5176

5° L' *anidride interna dell' ossima dell' acido fenilacetilbenzoico* (anidride benzilica)

$$\begin{array}{l} CO-C_6H_4-C-CH_2-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ O \text{------------} N \end{array}$$

era già stata preparata dalla benzilidenftalide [1].

1ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0025398	0,0024702	1,0282	1,0282
2	0,0033399	0,0016601	2,0120	1,0060
3	0,0038496	0,0011504	3,3462	1,1154
4	0,0040873	0,0009127	4,4780	1,1195
5	0,0042014	0,0007986	5,2611	1,0522
6	0,0043353	0,0006647	6,5230	1,0872
7	0,0044314	0,0005686	7,5870	1,0838
8	0,0044742	0,0005258	8,5100	1,0638
9	0,0045242	0,0004758	9,5088	1,0565
10	0,0046032	0,0003968	11,6000	1,1600

Media = 1,0773

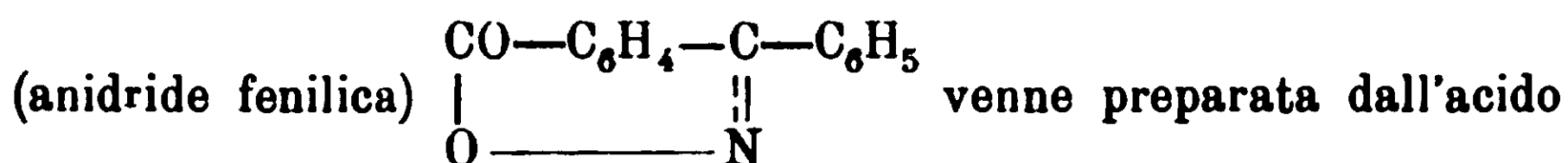
2ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
1	0,0025000	0,0025000	1,0000	1,0000
2	0,0033409	0,0016590	2,0138	1,0069
3	0,0037855	0,0012145	3,1173	1,0391
4	0,0040477	0,0009523	4,2501	1,0625
5	0,0042361	0,0007639	5,5450	1,1090
6	0,0043358	0,0006642	6,5280	1,0880
7	0,0044322	0,0005678	7,8060	1,1151
8	0,0044989	0,0005010	8,9802	1,1212
9	0,0045139	0,0004861	9,2860	1,0318
10	0,0045784	0,0004216	10,8590	1,0859

Media = 1,0660

Media delle due serie : *Ac* = 1,0717

[1] Berl. Berichte, XVIII, 1260.

6° L' *anidride interna dell' ossima dell' acido o-benzoilbenzoico* (anidride fenilica) $\begin{matrix} CO-C_6H_4-C-C_6H_5 \\ | \qquad\qquad \| \\ O \text{———————} N \end{matrix}$ venne preparata dall'acido benzoilbenzoico ed idrossilammina in soluzione fortemente acida ed a caldo. Purificata per cristallizzazioni dall' acido acetico glaciale e dall'alcool, si presenta sotto forma di prismi lucenti, bene sviluppati, appartenenti al sistema trimetrico e che fondono a 162°. Il suo comportamento di fronte ai solventi organici, come agli alcali e all'ammoniaca è perfettamente analogo a quello dei composti alchilici.

	calcolato per $C_{14}H_9NO_2$	trovato
C =	75,31 per cento	75,22 per cento
H =	4,05 „ „	4,18 „ „
N =	6,30 „ „	6,27 „ „

1ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
2	0,0040824	0,0009176	4,4487	2,2244
4	0,0045883	0,0004117	11,1450	2,7863
6	0,0047024	0,0002976	15,7640	2,6273

Media = 2,5460

2ª *Serie.*

t	*x*	*(A—x)*	*x : (A—x)*	*Ac*
2	0,0042163	0,0007337	5,3800	2,6900
4	0,0045684	0,0004316	10,5870	2,6467
6	0,0046925	0,0003075	15,2586	2,5431
8	0,0047716	0,0002284	21,3776	2,6722

Media = 2,6380

Media delle due serie : *Ac* = 2,5920

Nella medesima occasione venne osservato che l'ossimanidride non subisce con pentacloruro di fosforo, la cosidetta trasformazione di Beckmann, mancando a tal uopo l' acqua necessaria per scindere l'anidride; ma che invece questa trasposizione vion fatta dall'acido

solforico concentrato. Però per quest'azione la configurazione primitiva

$$\begin{array}{l} COOH\,.\,C_6H_4\text{—}C\text{—}C_6H_5 \\ \quad | \qquad\qquad \| \\ \quad O \qquad HO\text{—}N \end{array}$$

che si forma per idratazione dell' anidride si trasforma, analogamente a ciò che avviene per le ossime degli acidi benzoilpropionico e acetacetico, nella configurazione opposta

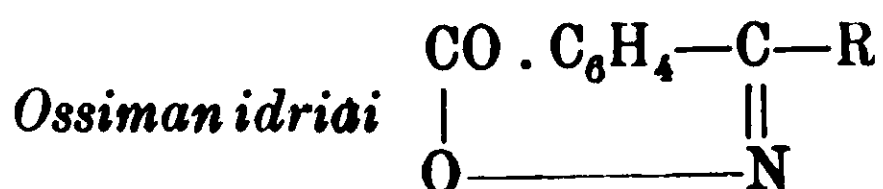
$$\begin{array}{l} COOH\,.\,C_6H_4\text{—}C\text{—}C_6H_5 \\ \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\quad N\text{—}OH \end{array}$$

, poichè non si constatò la presenza, rispettivamente i prodotti di scomposizione dell' acido benzoilantranilico; ma bensì quelli dell'acido ftalanilico.

Discussione dei risultati.

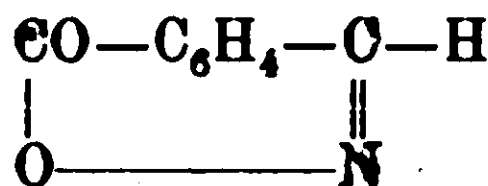
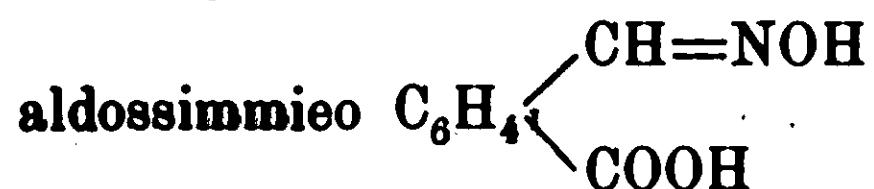
Ordinando le costanti di velocità, trovate per le ossimanidrid suddette, secondo i valori crescenti delle medesime, cominciando cioè dall'anidride più stabile rispetto all'idrato sodico, e terminando con quella più labile, si ha la serie seguente:

Ossimanidridi

$$\begin{array}{l} CO\,.\,C_6H_4\text{—}C\text{—}R \\ | \qquad\qquad\quad \| \\ O\text{————}N \end{array}$$

	R	*Ac* (arrotondate)
Isopropile	$\text{—}CH\langle{}^{CH_3}_{CH_3}$	0,52
n-propile	$\text{—}CH_2\text{—}CH_2\text{—}CH_3$	0,65
Etile	$\text{—}CH_2\text{—}CH_3$	0,74
Benzile	$\text{—}CH_2\text{—}C_6H_5$	1,07
Metile	$\text{—}CH_3$	1,12
Fenile	$\text{—}C_6H_5$	2,59

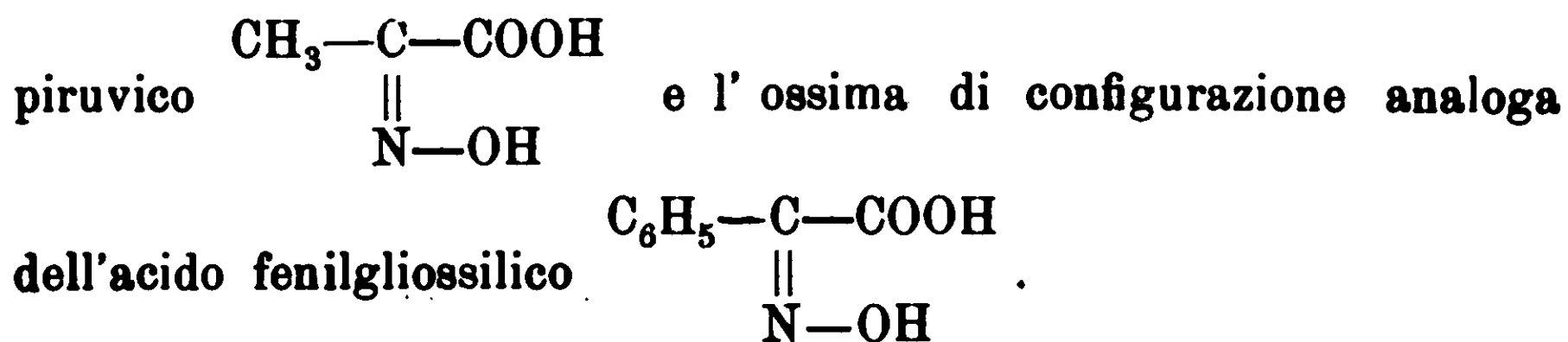
Dallo specchietto risalta a prima vista l' *enorme differenza tra l'influenza del residuo benzenico e dei residui alcoolici.* Concordemente alle osservazioni accennate più sopra, l'anello delle anidridi degli acidi γ-ossimmidici oppone alla sua scissura una resistenza maggiore della doppia quando $R = CH_3$ invece che $R = C_6H_5$ I radicali alcoolici hanno dunque, come risultò dalle ricerche quantitative fatte su corpi affini, un' influenza protettrice anche sulla stabilità

di questi nuclei. Il residuo benzenico s' avvicina già qualche cosa all' idrogeno, la di cui costante di velocità si potrebbe indicare uguale a ∞, poichè l'anidride corrispondente

$$\begin{array}{l} CO-C_6H_4-C-H \\ | \qquad\qquad \| \\ O\text{————}N \end{array}$$

non è più stabile, ma si trasforma spontaneamente nell'acido ftal-aldossimmico $C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CH=NOH \\ \diagdown COOH\end{array}$.

La medesima azione del fenile risalta pure anche dal confronto delle costanti d'anffinità dell'anidride benzilica con quella metilica ed etilica. Il valore dell' anidride metilica ($Ac = 1,12$) si cambia appena notevolmente, quando, come nel derivato benzilico, un atomo d'idrogeno viene sostituito dal gruppo fenilico ($Ac = 1,07$); però esso cambia notevolmente quando, il medesimo atomo d'idrogeno, viene sostituito, come nel composto etilico, dal gruppo metilico ($Ac = 0,74$). Del tutto analoga è, come è noto, l' influenza dei radicali aromatici ed alifatici nel gruppo degli acidi α chetossimmici, como risulta sopratutto dal confronto tra l'ossima dell'acido piruvico

$$\begin{array}{l} CH_3-C-COOH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad N-OH \end{array}$$

e l' ossima di configurazione analoga dell'acido fenilgliossilico

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-COOH \\ \qquad\;\; \| \\ \qquad N-OH \end{array} .$$

L'influenza della *grandezza molecolare degli alchili* sulla velocità della scissione delle anidridi degli acidi γ-ossimmidici quì trattati, si dimostra alquanto differente, di quello che era negli acidi α-chetossimmici rispetto alla loro costante d' affinità. Mentre queste ultime, coll' aumentare del peso molecolare dei gruppi alcoolici diminuivano alternativamente, quì s' osserva una diminuzione regolare della costante di scissione. I radicali alcoolici fanno dunque in generale, le anidridi cicliche in questione, tanto più stabili, quanto più grande è il loro peso molecolare.

È degno di nota speciale, l'influenza notevole, causata dall'isomeria, che passa tra l'anidride n-propilica ed isopropilica.

Il gruppo isopropilico protegge non solo più del gruppo propilico normale, ma anche più di tutti i gruppi stati studiati finora.

La medesima osservazione venne già fatta anche da Hjelt nello studio dei lattoni.

Questi fatti possono in modo più generale venire formolati così: l'influenza protettrice dei radicali alcoolici rispetto alla scissione, per mezzo degli alcali, di tali anidridi, aumenta primariamente col peso molecolare, secondariamente col numero dei gruppi metilici che si trovano nell'alchile.

Finalmente sia ancora ricordato, che questi fatti sono da spiegarsi stereochimicamente ammettendo che nell' acido ossimmidico aperto, della configurazione

$$\begin{array}{l} R-C-C_6H_4\,.\,COOH \\ \quad\;\| \\ \quad\; N-OH \end{array}$$

, l' ossidrile ossimmico venga dal rispettivo radicale più o meno avvicinato al carbossile, e che perciò in senso opposto la tensione del nucleo formatesi per eliminazione di acqua, sia minore o maggiore, cioè che la scissione sia più o meno impedita o agevolata.

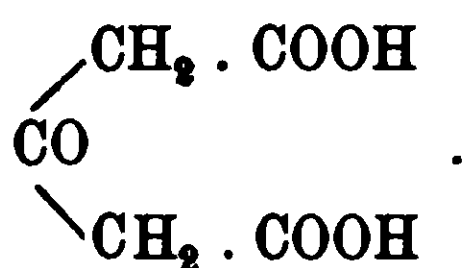
Zurigo, aprile 1893.

Azione dell' acido jodico sopra l'acido acetondicarbonico;

nota di A. ANGELI ed E. LEVI.

(*Giunta il 30 giugno 1893*).

In continuazione alle ricerche intraprese da uno di noi sull'azione dell'acido jodico sopra le sostanze organiche, abbiamo studiato il comportamento di questo reattivo rispetto all'acido acetondicarbonico :

$$CO\begin{matrix} \diagup CH_2 \, . \, COOH \\ \\ \diagdown CH_2 \, . \, COOH \end{matrix} \, .$$

Questa sostanza venne preparata, seguendo esattamente le indicazioni date da Pechmann [1], per azione dell'acido solforico concentrato sopra l' acido citrico secco. Il prodotto greggio in tal modo ottenuto l' abbiamo purificato disciogliendolo in acetone caldo e precipitando la soluzione con cloroformio.

L'acido jodico reagisce a caldo, energicamente coll'acido acetondicarbonico; in questo modo però è difficile ottenere prodotti ben definiti. A temperatura ordinaria invece, la reazione avviene assai più netta, e come prodotto principale si ottiene il

tetrajodoacetone.

Sopra un gr. di acido acetondicarbonico si versa una soluzione di 1 gr. di acido jodico in 15 d' acqua. Il liquido assume poco a poco una colorazione giallo-bruna, si svolge anidride carbonica in grande copia e la temperatura tende ad innalzarsi, ciò che è meglio impedire immergendo nell' acqua fredda il vaso in cui si opera. Dopo qualche tempo si separa un abbondante precipitato giallognolo, che viene raccolto su filtro e lavato accuratamente con acqua. Il prodotto così ottenuto si purifica nel miglior modo disciogliendolo nell'acido acetico glaciale bollente. I cristalli separati per decan-

[1] Liebig's Annalen **261**, 151.

tazione vengono lavati ripetutamente con acido acetico freddo, in cui sono poco solubili.

Si ottengono in tal modo bellissimi aghi colorati in giallo, che fondono a 142°, colorandosi in bruno per jodio che si mette in libertà.

I risultati dell'analisi conducono alla formola:

$$C_3H_2J_4O \ .$$

I. gr. 0,2664 di sostanza diedero gr. 0,0634 di CO_2 e gr. 0,0148 di H_2O.

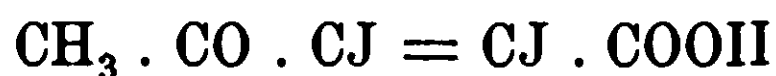
II. gr. 0,3249 di sostanza diedero gr. 0,5430 di AgJ.

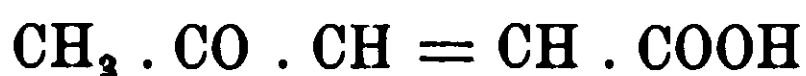
In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	6,49	—	6,20
H	0,61	—	0,35
J	—	90,32	90,39

La nuova sostanza è abbastanza solubile a caldo nell' alcool, nell' etere acetico e nel cloroformio. È più solubile nel benzolo, solubilissima nell'acetone anche a freddo. Da tutti questi solventi, per raffreddamento, si separa cristallizzata; però le soluzioni non tardano a colorarsi per jodio che si mette in libertà.

Allo scopo di stabilire che questa sostanza è veramente il tetrajodoacetone, l'abbiamo sottoposto all'azione dell'acido jodidrico. Molte sostanze jodurate, per questo trattamento, scambiano facilmente il jodio con l'idrogeno; così p. es. dall' acido bijodoacetilacrilico [1]

$$CH_3 \ . \ CO \ . \ CJ = CJ \ . \ COOII$$

si ottiene facilmente, in tal guisa l'acido acetilacrilico:

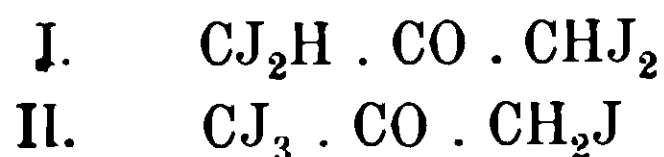
$$CH_3 \ . \ CO \ . \ CH = CH \ . \ COOH$$

Era perciò da aspettarsi che in questo caso si dovesse arrivare all'acetone.

[1] Angeli e Chiussi, Gazz. chim. XXII, 2, pag. 277.

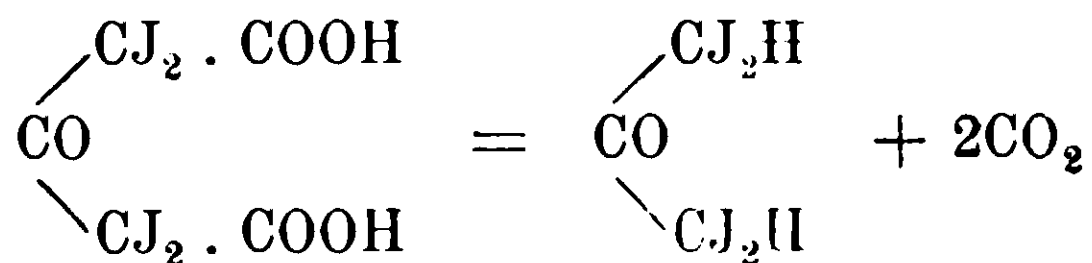
In un matraccio, munito di refrigerante, venne introdotto il tetrajodoacetone con acido jodidrico ed un poco di fosforo rosso. Il composto jodurato facilmente si discioglie a freddo; riscaldando distilla una parte del liquido, che passa un poco colorato per jodio. Trattando il distillato con potassa si forma immediatamente un abbondante precipitato giallo costituito da jodoformio. La presenza dell' acetone venne inoltre confermata dalla colorazione violetta caratteristica che il liquido, dapprima scolorato con anidride solforosa e poi reso alcalino, diede con nitroprussiato sodico ed acido acetico.

Come prodotto secondario della reazione si forma il *dijodoacetone simmetrico;* esso si separa neutralizzando con carbonato sodico l'acido acetico da cui venne cristallizzata la sostanza precedente. Purificato dall'etere petrolico fondeva esattamente a 62^0.

Riguardo alla costituzione del tetrajodoacetone sono da prendersi in considerazione le due formole :

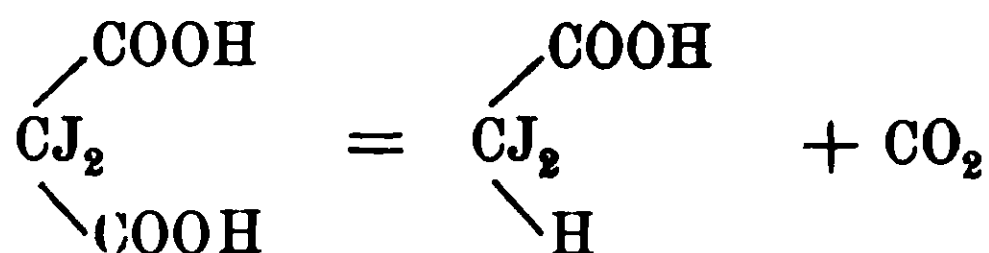
$$\text{I.} \quad CJ_2H \,.\, CO \,.\, CHJ_2$$
$$\text{II.} \quad CJ_3 \,.\, CO \,.\, CH_2J$$

Siccome però, per trattamento con potassa e carbonato sodico non si formano quantità apprezzabili di jodoformio, così ci sembra poco probabile che alla nuova sostanza possa spettare la formola II. D'altra parte vista la struttura simmetrica dell'acido acetondicarbonico, da cui si è partiti, è assai probabile, anche per questa ragione, che il prodotto da noi ottenuto sia realmente il tetrajodoacetone simmetrico.

La sua formazione si può spiegare ammettendo che dapprima si produca l' acido tetrajodoacetondicarbonico, il quale, perdendo due molecole di anidride carbonica, darebbe origine all' acetone tetrajodurato :

$$CO\begin{matrix} \diagup CJ_2 \,.\, COOH \\ \diagdown CJ_2 \,.\, COOH \end{matrix} = CO\begin{matrix} \diagup CJ_2H \\ \diagdown CJ_2H \end{matrix} + 2CO_2$$

Che il tetrajodoacetone possa formarsi a spese di acetone, resosi libero dall' acido acetondicarbonico, resta escluso dal fatto che la

stessa sostanza non si ottiene quando si fa reagire l' acido jodico sopra l' acetone.

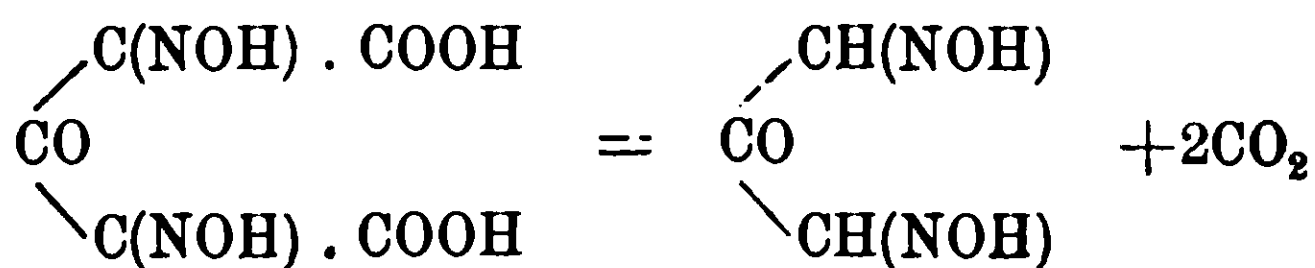
Come si vede, fino ad un certo punto, l'acido acetondicarbonico rispetto all'acido jodico si comporta in modo simile all' acido malonico ([1]), il quale assieme all' acido trijodoacetico dà origine ad acido dijodoacetico; anche in questo caso è probabile che dapprima si formi acido bijodomalonico che poi perde un carbossile :

$$CJ_2 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown COOH \end{matrix} = CJ_2 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \\ \diagdown H \end{matrix} + CO_2$$

In generale, si può prevedere che in modo analogo si comporteranno anche altre sostanze contenenti l'aggruppamento :

$$R \, . \, CH_2 \, . \, R_1$$

in cui R ed R_1 rappresentano due radicali negativi (carbossile, carbonile ecc.).

L'azione dell'acido jodico sopra l' acido acetondicarbonico è parallela a quella dell'acido nitroso, giacchè in questo caso si forma il diisonitrosoacetone, che probabilmente deriva dall' acido corrispondente per perdita di anidride carbonica ([2]) :

$$CO \begin{matrix} \diagup C(NOH) \, . \, COOH \\ \\ \diagdown C(NOH) \, . \, COOH \end{matrix} = CO \begin{matrix} \diagup CH(NOH) \\ \\ \diagdown CH(NOH) \end{matrix} + 2CO_2$$

Questa analogia lascerebbe intravedere la possibilità di poter preparare l'acido ossimidoacetico per azione dell'acido nitroso sopra l'acido malonico.

Bologna. Laboratorio di chimica generale, aprile 1893.

([1]) Angeli, Rendiconti 1893, vol. II, 1° sem., pag. 228 e Gazz. chim. XXIII, I, pag. 430.

([2]) Pechmann e Wehaarg Berichte XIX, 2465.

Notizie diverse;

di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 30 giugno 1893*).

Nel corso delle mie ricerche ho avuto occasione di osservare alcune reazioni e di notare certi fatti che finora erano rimasti sconosciuti. Per questo motivo ho ritenuto opportuno di comunicarne alcuni in questa nota.

1) *Sopra la trasformazione dei composti allilici nei propenilici.*

Durante i miei studi sopra l'azione dell' acido nitroso sui composti non saturi, ho avuto spesso occasione di trasformare i derivati allilici della serie aromatica nei corrispondenti isomeri a catena propenilica. A questo riguardo ho già fatto notare come questo passaggio segua assai bene la regola stabilita da Faworsky, secondo la quale i doppi legami, nei composti non saturi, si spostano in modo da formare gruppi metilici o metilenici.

Questa trasformazione viene per lo più eseguita mediante soluzioni alcooliche di potassa; in generale è necessario adoperare una grande massa di alcali e di prolungare il riscaldamento per molte ore.

È probabile che anche in questo caso si formi dapprima un composto di addizione di alcool o dell'aicoolato, il quale perdendo poi l'alcool lasci il composto nella forma propenilica. Questa reazione si potrebbe quindi, fino ad un certo punto, paragonare al processo di eterificazione.

Affinchè la trasformazione avvenga in tempo più breve, e per diminuire la quantità dell'alcali necessaria, ho voluto provare l'impiego dell'etilato sodico secco.

Io mi sono limitato ad eseguire alcune esperienze sopra il safrolo, giacchè non v'ha dubbio che anche le altre sostanze analogamente costituite si comportino in modo simile. Basta aggiungere circa il 5 $^0/_0$ di etilato sodico secco al safrolo, e riscaldare per qualche ora verso 200^0, affinchè questa sostanza venga trasformata quasi completamente in isosafrolo, che può essere usato in varie reazioni senza ulteriore purificazione.

Operando con potassa alcoolica invece è necessario prolungare il riscaldamento a b. m. per circa 24 ore. Con l'etilato sodico si ha inoltre il vantaggio di poter riscaldare a temperatura elevata senza aver bisogno di operare sotto pressione.

È probabile che questo metodo possa anche venir impiegato industrialmente; p. es. nella fabbricazione dell' eliotropina e della vanillina artificiali; in quest'ultimo caso, naturalmente, sarà necessario partire dagli eteri alcoolici dell'eugenolo.

2) *Una nuova reazione dell' idrossilammina.*

L'idrossilammina, in generale, si riconosce facilmente per la sua proprietà di ridurre la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento ed il liquido di Fehling. È noto però che anche altre sostanze, per esempio l'idrazina H_2N-NH_2, possono determinare tali riduzioni.

Io ho trovato che l' idrossilammina, ed i suoi sali, si possono riconoscere aggiungendo alla soluzione neutra qualche goccia di nitroprussiato sodico e quindi rendendo fortemente alcalino con soda caustica.

Riscaldando in un tubo da saggio, nel caso dell'idrossilammina, immediatamente si forma una bellissima colorazione rosso-fucsina. L' idrazina non determina colorazione di sorta. La fenilidrazina prende una colorazione rosea che però scompare facilmente con l'ebollizione.

Questa reazione non viene data da altri riducenti inorganici che io ho provato, ed è molto sensibile; è però necessario evitare la presenza di un eccesso di sali ammoniacali i quali indeboliscono notevolmente la colorazione.

3) *Reazione degli indoli.*

Piccolissime quantità di indoli liberi oppure anche dei loro acidi si possono facilmente riconoscere mediante la seguente reazione molto sensibile.

Una traccia della sostanza si riscalda al fondo di un tubo da saggio con un poco di acido ossalico deacquificato. In pochi istanti si produrrà una bellissima colorazione della massa, che dopo raffreddamento viene disciolta in acido acetico.

L' indolo ed i suoi derivati monosostituiti con radicali alifatici sono quelli che più prontamente danno la materia colorante ; in questo caso le colorazioni assomigliano a quelle della fucsina, e si producono anche per semplice riscaldamento della sostanza con acido ossalico in soluzione di acido acetico glaciale.

L'α-fenilindolo dà una colorazione violacea.

Quantunque io non mi sia occupato di studiare i composti che in tal modo si formano, tuttavia ritengo che indubbiamente si tratti di derivati del trifenilmetano, e la loro costituzione sarà analoga a quella dei derivati della rosanilina, del bleu di carbazolo c del bleu di difenilammina.

4) *Azione del cianogeno sopra l'idrazina.*

Facendo passare una corrente rapida di cianogeno in una soluzione di solfato d'idrazina, trattata con la quantità calcolata di soda, e raffreddando fortemente , dopo breve tempo si separa una massa costituita da aghettini giallognoli, che vengono purificati ricristallizzandoli dall'alcool.

Si ottengono così grandi prismi, quasi incolori, che seccati nel vuoto , a 230^0 non accennano a fondere. Una determinazione di azoto condusse alla formola :

$$C_2N_6H_8 .$$

Gr. 0,0983 di sostanza diedero cc. 61,4 di azoto a 19^0 e 752 mm.

In 100 parti :

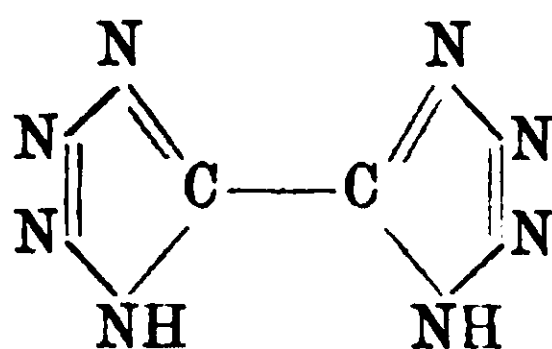
	trovato	calcolato
N	72,56	72,41

Al nuovo composto potrà spettare una delle due formole :

$$\begin{array}{l} NH{=}C{-}NH\,.\,NH_2 \\ \quad | \\ NH{=}C{-}NH\,.\,NH_2 \end{array} \quad \text{oppure} \quad \begin{array}{l} NH_2{-}C{=}N\,.\,NH_2 \\ \qquad | \\ NH_2{-}C{=}N\,.\,NH_2 \end{array} .$$

Vista però la facilità con cui la sostanza reagisce, con forte sviluppo di calore , sopra le aldeidi ed i chetoni , io preferisco la prima formola, secondo la quale apparisce ancora come una idrazina sostituita.

Con acido nitroso dà un prodotto che si presenta in bei aghi bianchi e che probabilmente è il ditetrazolo

```
    N        N
 N/ \\    // \N
 N||  C——C   ||N
   \ /      \ /
   NH        NH
```

L'idrazina si comporta quindi, rispetto al cianogeno, come l'idrossilammina, la fenilidrazina e le ammine in generale.

Non intendo proseguire lo studio di questa reazione.

5) *Distillazione nel vuoto di piccole quantità di liquidi.*

Alcune volte succede, nelle distillazioni nel vuoto, che in causa della mancanza d'aria, sciolta nel liquido si producano sovrariscaldamenti, i quali rendono difficile se non impossibile, di impedire che una parte del liquido improvvisamente passi nel refrigerante. L'aggiunta di fili di vetro, se alle volte giova, pure in alcuni casi non serve a togliere questo inconveniente.

Servendomi però di un piccolo artifizio sono riuscito a far in modo che anche in questi casi si può con tutta facilità eseguire la distillazione senza il minimo pericolo che il liquido in ebollizione passi nel refrigerante. A questo scopo basta riempire, quasi completamente, il palloncino con della lana di vetro. Siccome il liquido viene così quasi completamente assorbito da quest' ultima, è necessario riscaldare a b. m. oppure in bagno d'olio o di lega.

Questo metodo, che da qualche tempo viene impiegato in questo laboratorio, ha sempre dato buonissimi risultati.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1893.

Sopra la trasformazione degli indoli in chinolina;

memoria di ADOLFO FERRATINI.

(*Giunta il 3 luglio 1893*).

È noto che Fischer e Steche [1] studiando l'azione del joduro di metile sopra l' α-metilindolo, ottennero una base da essi descritta come una diidrochinolina dimetilata. Io e Zatti [2] ottenemmo lo stesso prodotto per azione di joduro di metile sopra l'indolo, e fu da noi riconosciuto che conteneva un metile di più. Fischer e Meyer [3] arrivarono quasi contemporaneamente allo stesso risultato, e provarono che partendo sia dall'indolo, che dall' α-metilindolo, β-metilindolo, α-β-dimetilindolo, si arriva costantemente ad uno stesso prodotto, la cosidetta trimetildiidrochinolina

$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_2NCH_3$$

Quando però questi autori cercarono di stabilirne in modo definitivo la costituzione chimica di questa base, non riuscirono nel loro intento, perchè trovarono che il jodometilato della base derivante dagli indoli dopo essere stata sottoposta a riduzione,

$$C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3 . CH_3J ,$$

volatilizza senza fondere a 250-251°, e non coincide col punto di fusione dei composti ammonici nè della α-γ-dimetiltetraidrochinolina di Bäyer, nè della β-γ-dimetiltetraidrochinolina di Knorr. Questi due ultimi prodotti fondono rispettivamente a 215° e a 205°.

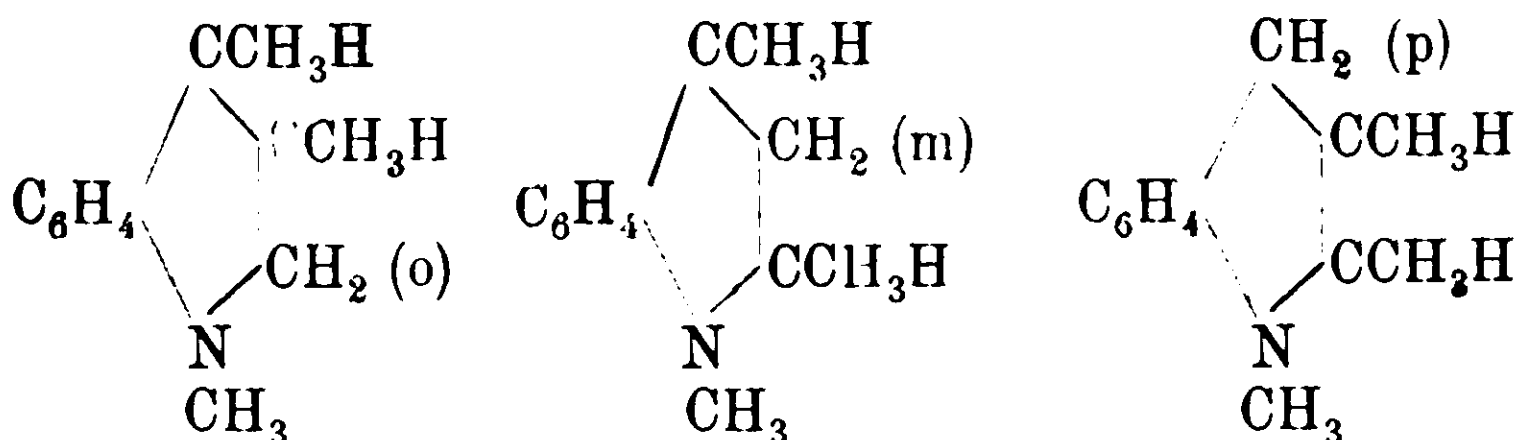
Rimaneva a considerarsi il terzo caso ritenuto dallo stesso Fischer poco verosimile, ossia che nella trimetiltetraidrochinolina il

(1) Liebig's Annalen **242**, 353.

(2) Berl. Berichte XXIII, 2302; Gazz. chim. XX, 711; Acc. Lincei VI, 2° sem., 202.

(3) Berl. Berichte XXIII, 2628.

gruppo CH_2 si trovasse in posizione para rispetto all' atomo di azoto :

$$\begin{array}{c} CCH_3H \\ C_6H_4 \langle \;\; CCH_3H \\ \quad CH_2\ (o) \\ N \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CCH_3H \\ C_6H_4 \langle \;\; CH_2\ (m) \\ \quad CCH_3H \\ N \\ CH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2\ (p) \\ C_6H_4 \langle \;\; CCH_3H \\ \quad CCH_3H \\ N \\ CH_3 \end{array}$$

Per essere logici nell' andamento della risoluzione del quesito, bisognava eliminare ogni dubbio rispetto a questo caso anche se appariva poco probabile.

A questo scopo preparai l' α-β-dimetilchinolina di Rohde [1] secondo il metodo dell'autore partendo dall' aldeide tiglica, di cui è nota la lunga e laboriosa preparazione.

L'α-β-dimetiltetraidrochinolina ottenuta per riduzione della corrispondente dimetilchinolina con alcool e sodio, bolle a 254-255° a 759 mm.

Ne studiai il comportamento non solo col joduro di metile, ma anche col nitrito sodico fatto agire in eccesso sulla soluzione cloridrica della base.

Il nitronitrosoderivato che ne ottenni fonde a 111°, ossia 44° più basso del corrispondente composto ottenuto lo scorso anno da una dimetiltetraidrochinolina [2], che ebbi per azione di acido jodidrico e fosforo sopra la base derivante dagli indoli. Il jodometilato fonde a 146-147°, ossia 104° più basso del composto ammonico che volatilizza senza fondere a 250-251°.

Era così posto fuor di dubbio che il jodometilato della trimetilchinolina tetraidrogenata proveniente dagli indoli, differiva in modo palese dai corrispondenti composti delle tre tetraidrodimetilchinoline sostituite nel nucleo piridico, le uniche tre basi possibili di differente costituzione di cui la teoria fa prevedere l'esistenza.

Dopo ciò era quasi da dubitare che l' alcaloide ottenuto dagli indoli fosse realmente un derivato della chinolina. D' altra parte però la natura chinolinica della base indolica idrogenata era resa evidente dalle più svariate reazioni.

(1) Berl. Berichte XX, 1912; XXII, 269.
(2) Gazz. chim. XXII, 417.

È noto che or sono due anni io e Zatti (1) provammo che reagendo con cloruro di diazobenzolo, nitrito sodico, ed aldeide benzoica, essa presenta tutti i caratteri delle chinoline idrogenate. In un lavoro dello scorso anno poi, io provai che per distillazione secca con potassa in polvere, il jodometilato della trimetiltetraidrochinolina indolica (2) si scinde in modo analogo agli idrati dei composti ammonici della metiltetraidrochinolina di Feer e Königs (3) e della metiltetraidrochinaldina di Möller (4). E di notevole interesse fu inoltre il nitronitrosoderivato di una dimetiltetraidrochinolina

$$C_{11}H_{13}(NO_2)N . NO$$

da me sopra ricordato, ottenuto sempre dalla base indolica, ed analogo ai corrispondenti derivati che A. Feer (5) ed A. Möller (6) ottennero dalla tetraidrochinolina e dalla tetraidrochinaldina, coi quali armonizza anche riguardo al punto di fusione.

La natura chinolinica della base proveniente dagli indoli, doveva però ottenere una prova definitiva, che conducendoci ad un derivato chinolinico ben conosciuto, valesse a dimostrarne l'intima costituzione. Per raggiungere questo intento io pensai di ottenere dapprima una base secondaria portando via il metile legato all'azoto, per poter poi da questa per eliminazione di 4 atomi di idrogeno arrivare ad una delle tre dimetilchinoline.

La prima parte della trasformazione si effettua facilmente facendo agire acido jodidrico e fosforo in tubi chiusi sopra la trimetiltetraidrochinolina indolica.

La base secondaria che ne risultò

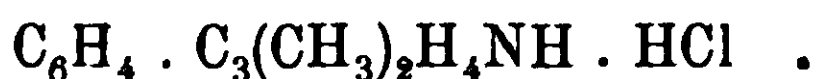
$$C_6H_4 . C_3(CH_3)_2H_4NH$$

fu già ottenuta da me e da Zatti (7) per azione di acido jodidrico e fosforo sopra la trimetilchinolina diidrogenata , e non sfuggì la

(1) Gazz. chim. XXI , 309.
(2) Gazz. chim. XXII, 417.
(3) Berl. Berichte XVIII, 2383.
(4) Liebig's Annalen **242**, 318.
(5) Berl. Berichte XVI, 730.
(6) Liebig's Annalen **242**, loco citato.
(7) Gazz. chim. XXI, parto seconda, 309.

sua notevole importanza per la risoluzione del quesito in questione, anche quando l'anno scorso l'ottenni per la prima volta dalla trimetiltetraidrochinolina (1). Ma entrambe le volte il prodotto impuro non permise di ricavarne buoni risultati. Quest'anno operando in migliori condizioni si formò entro ai tubi chiusi un jodidrato cristallino bianchissimo, che purifica ricristallizzandolo dall'acqua.

La base posta in libertà da questo jodidrato bolle a 234-235^0 a 753 mm., ha tutti i caratteri delle basi secondarie, e fornisce un magnifico cloridrato cristallino che fu da me analizzato e che fonde a 198-199^0,

$$C_6H_4 \,.\, C_3(CH_3)_2H_4NH \,.\, HCl \quad .$$

Per togliere alla base gli atomi di idrogeno ci si aprivano due vie, o tentare il metodo di ossidazione ideato da Tafel (2), o distillare il cloridrato sulla polvere di zinco seguendo il procedimento praticato prima da Hofmann (3) colla coniina, e poi da Ladenburg (4) per la noridrotropidina. Io mi attenni a quest'ultimo e le mie ricerche furono coronate da un felice risultato.

Riscaldando il detto cloridrato sulla polvere di zinco, con abbondante sviluppo di idrogeno io ottenni un distillato oleoso. Salificandolo con acido cloridrico rimane indietro una sostanza che fu asportata con etere e riconosciuta per

α-β-dimetilindolo

mediante il suo caratteristico derivato nitrosilico (5).

Il liquido acido tiene in soluzione parte della base inalterata e la chinolina cercata. Per separare quest'ultima dalla prima, si tratta la soluzione con nitrito sodico, e si asporta con etere la nitrosammina formatasi. Decomponendo infine il liquido acido con potassa

(1) Gazz. chim. XXII, 417.
(2) Berl. Berichte XXIII, 1619.
(3) Berl. Berichte XVII, 825.
(4) Berl. Berichte XX, 1647.
(5) Liebig's Annalen 236, 131.

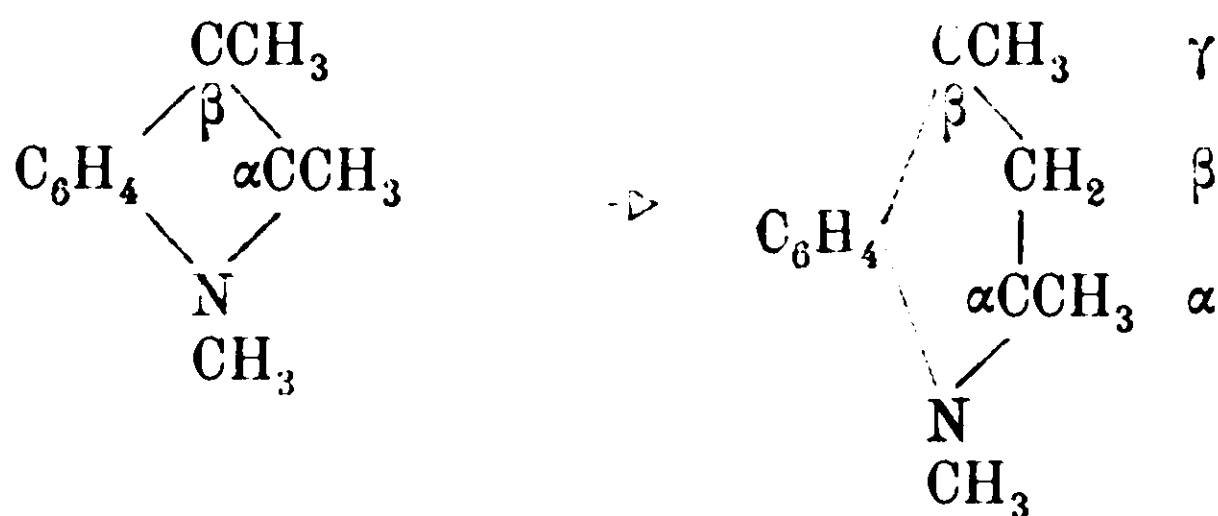
si separa una base oleosa più pesante dell'acqua, che ha il punto di ebollizione della

α-γ-dimetilchinolina di Bäyer.

Questa base si mantiene liquida anche per forte raffreddamento, e quindi facilmente si differenzia dalle isomere α-β-dimetilchinolina di Rohde e β-γ-dimetilchinolina di Knorr, che fondono rispettivamente a 66° ed a 65°.

Per eliminare ogni dubbio intorno alla natura della chinolina da me ottenuta preparai l'α-γ-dimetilchinolina di Bäyer e studiai comparativamente il picrato, il jodometilato ed il bicromato preparati con lo stesso metodo sia dalla chinolina sintetica, che da quella ottenuta dagli indoli. Non solo si trovò tra questi sali la più grande analogia dal lato chimico, ma il professor Negri dell' Università di Genova identificò ancora i due picrati studiandoli sotto l'aspetto cristallografico.

Non v'ha quindi più dubbio che per azione del joduro metilico, gli indoli conducono ad un derivato chinolinico. Il nucleo indolieo prima si metilizza completamente e si trasforma poi in una diidrotrimetilchinolina, in modo che il quinto atomo di carbonio entra in posizione meta nel nuovo anello piridico che si viene a costituire. La trasformazione può esser indicata dal seguente schema ([1]):

```
       CCH3                         CCH3     γ
      /β\                          /β\
C6H4     αCCH3      ->            /   CH2    β
      \ /                    C6H4     |
       N                          \  αCCH3   α
      CH3                          \ /
                                    N
                                   CH3
```

I pirroli sottoposti all' azione del joduro di metile, come dimostrarono Ciamician ed Anderlini ([2]) presentano probabilmente analogo comportamento, ed il meccanismo della reazione che conduce

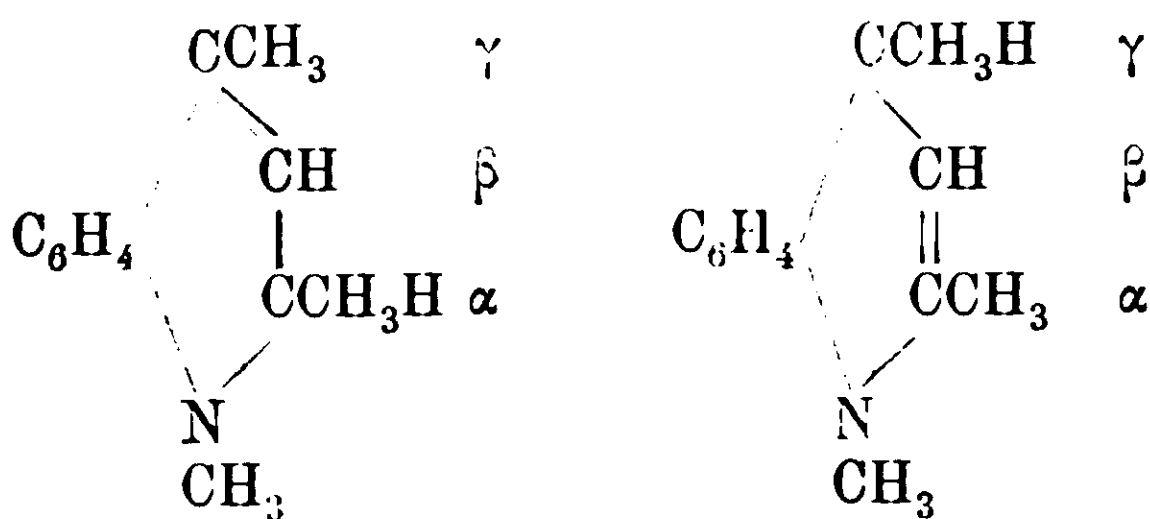
([1]) Non tenendo per ora conto nè della disposizione degli atomi di idrogeno, nè di quella dei doppi legami.

([2]) Berl. Berichte XXI, 2855; Gazz. chim. XVIII, 557.
» » XXII, 2506; » » XX, 55,61.

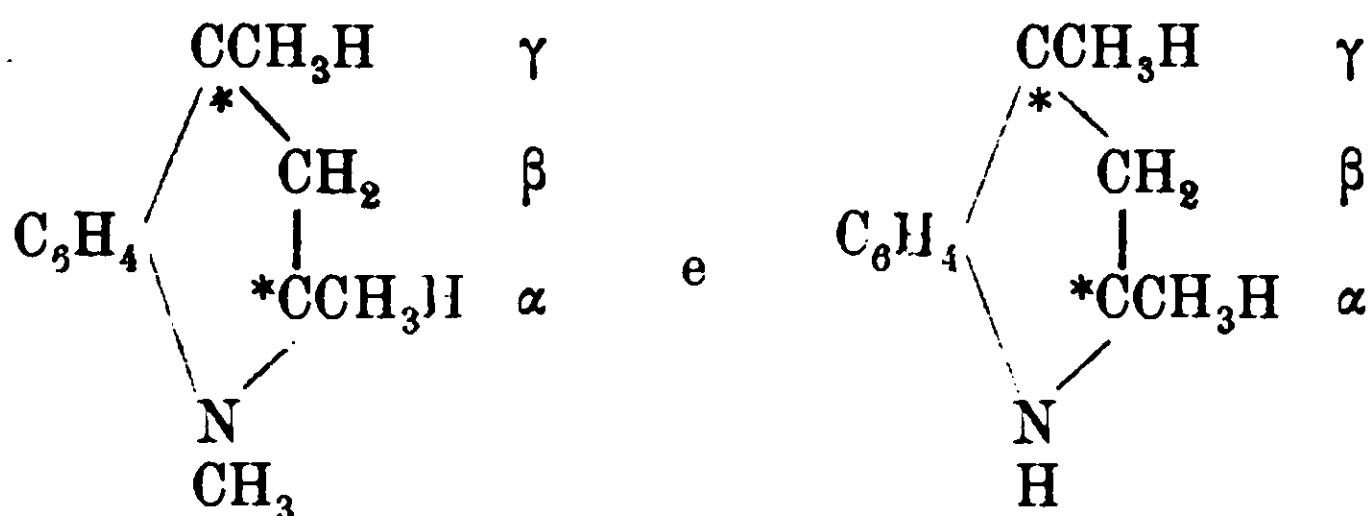
alle diidropiridine, ancora poco studiate, sarà simile a quello per cui si arriva alla diidrochinolina partendo dall'indolo.

Il joduro di metile agendo sopra i pirroli e gli indoli presenta le più intime analogie col modo di reagire sopra questi prodotti del joduro di metilene, tetracloruro di carbonio, cloroformio, bromoformio e cloruro di benzale come risulta dagli studii di Ciamician e Dennstedt (1), di Ciamician e Silber (2), di Dennstedt e Zimmermann (3) e di Magnaniui (4). In tutte queste reazioni i residui CH_2, CH, CCl, CBr, CC_6H_5 entrando nel nucleo pirrolico od indolieo, per trasformarlo in piridina o chinolina, vanno costantemente ad occupare la posizione meta rispetto all'atomo di azoto. Con questo andamento della reazione concorda poi il fatto che nella scissione dell'α-γ-dimetiltetraidrochinolina colla polvere di zinco si ottiene oltre all'α-γ-dimetilchinolina l'α-β-*dimetilindolo.*

Questa che può in certo modo considerarsi come una reazione inversa a quella del joduro di metile sopra gli indoli, dimostra come l'atomo di carbonio che esce dalla molecola sia quello stesso che entrò nel nucleo indolico nella sua trasformazione in chinolina.

Se ora passiamo a considerare le formole di costituzione delle basi provenienti dagli indoli, avremo che per quella sin quì chiamata trimetildiidrochinolina saranno possibili due formolo di costituzione:

La trimetiltetraidrochinolina e la dimetiltetraidrochinolina sa-

(1) Berl. Berichte XIV, 1153; Gazz. chim. XI, 300.
" " XV, 1172; " " XII, 211.
(2) " " XVIII, 721; " " XV, 186.
" " XX, 191; " " XVIII, 11.
(3) " " XVIII, 3316.
(4) " " XX, 2608; " " XVII, 246.

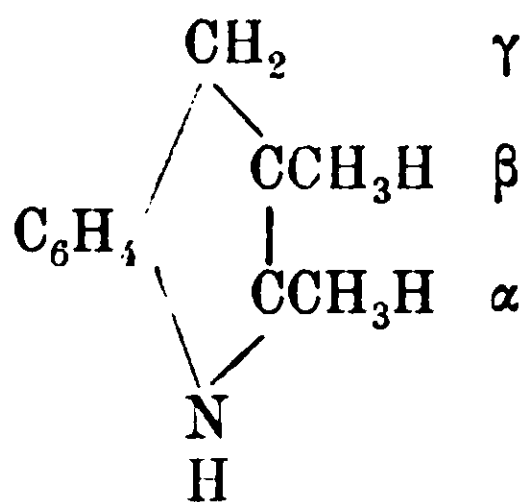
ranno poi rappresentate dalle seguenti formolo di costituzione :

Rimaneva ora a dare una ragione, la quale spieghi perchè la tetraidrochinolina ricavata dagli indoli, non sia identica con nessuna delle tre tetraidrotrimetilchinoline finora preparate da Fischer e Meyer, e da me.

L' α-γ-dimetiltetraidrochinolina è difatti realmente diversa da quella indolica, e questa non coincidenza delle basi libere, che già poteva supporsi per la differenza stabilita da Fischer e Meyer tra i loro rispettivi jodometilati, fu posta fuor di dubbio da me che comparai le basi, ed i sali loro corrispondenti. La causa della non identità è quindi probabilmente da ricercarsi nei due differenti atomi di carbonio asimmetrici contenuti nelle formolo ed indicati con asterisco. Rispetto a questi due atomi avremo possibili sei forme diverse, 4 attive e 2 neutre, non escludendo però isomerie geometriche dipendenti dall' atomo di azoto, e di cui è noto un solo esempio recentissimo dato dal Ladenburg [1].

È lo studio di questa intricata questione che sarà oggetto di interessanti ricerche nel prossimo anno accademico.

PARTE SPERIMENTALE.

I. α-β-DIMETILTETRAIDROCHINOLINA

```
          CH2        γ
         /  \
        /    CCH3H   β
   C6H4      |
        \    CCH3H   α
         \  /
          N
          H
```

Per togliere di mezzo il caso poco probabile che il jodometilato

[1] Berl. Berichte XXVI, 854.

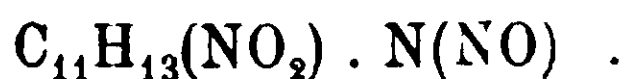
della base tetraidrogenata ottenuta dagli indoli potesse coincidere col composto ammonico dell'n-α-β-trimetiltetraidrochinolina, preparai quest'ultima partendo dall'α-β-dimetilchinolina di Rohde. Questa base fu da me preparata per condensazione, in presenza di acido cloridrico concentrato, del cloridrato di anilina coll'aldeide tiglica, che ottenni in sufficiente quantità seguendo il lungo procedimento indicato da Lieben e Zeisel ([1]). L' α-β-dimetilchinolina purificata fonde a 66^0 come prescrive l' autore, e fu sottoposta a riduzione. Avendo già Fischer e Meyer ([2]) constatato che l'α-γ-dimetilchinolina di Bäyer, e la β-γ-dimetilchinolina di Knorr conducono per riduzione con stagno ed acido cloridrico a cattivi risultati, adottai come metodo di riduzione della base quello stesso indicato dai due citati autori.

Una parte di base fu disciolta in 20 parti di alcool assoluto o ridotta con sodio metallico, riscaldando prima a b. m. e poi in bagno ad olio. Per decomposizione con acqua della massa solida, che si ottiene per raffreddamento, e distillazione in corrente di vapore del liquido fortemente alcalino, si ottiene un prodotto oleoso più pesante dell' acqua, a cui si sottrae dibattendo più volte con etere.

Si secca l'etere sopra potassa e si distilla frazionatamente l'olio che rimane per eliminazione del solvente etereo. La base ridotta bolle a 759 mm. a 254-255^0, ha i comportamenti di base secondaria, e possiede l' odore caratteristico delle chinoline idrogenate.

Questa base salifica con acido cloridrico concentrato dando subito un cloridrato cristallino bianco, che fonde così greggio a 210-215^0. Con acido jodidrico fornisce un sale cristallino che fonde a 205-207^0. La soluzione cloridrica della base dà con cloruro platinico un cloroplatinato giallo, che arrossa rapidamente, con cloruro aurico un cloraurato giallo oleoso, che subito diventa rosso-scuro resinificandosi, ed infine con acido picrico fornisce un picrato oleoso, che agitando si rapprende in massa solida.

Nitronitroso-α-β-dimetiltetraidrochinolina.

$$C_{11}H_{13}(NO_2) \,.\, N(NO)$$

Questo composto fu da me preparato collo stesso metodo del

([1]) Monatshefte für Chemie VII, 54.

([2]) Berl. Berichte XXIII, 2633.

suo isomero da me descritto lo scorso anno, ed ottenuto dalla dimetiltetraidrochinolina che ricavai dagli indoli.

Una parte di base disciolta in un eccesso di soluzione diluita di acido cloridrico, fu trattata a 0^0 con quattro a cinque parti di nitrito sodico sciolto in poca acqua. Il liquido diventa di un color scuro per formazione di un olio brunastro che sornuota alla superficie del liquido, e che si estrae dibattendo più volte con etere. Per distillazione dell'etere rimane addietro un prodotto oleoso, che dopo poco tempo si solidifica in massa cristallina giallo-rossastra. Talora però riesce difficile ad ottenere il composto allo stato cristallino. La massa giallo-rossastra del prodotto greggio, è insolubile nell'acqua, ed abbastanza solubile nell'alcool, da cui si purifica ricristallizzandola più volte. Si presenta sotto forma di tavolette lucenti di colore giallo-pallido, che forniscono la reazione del Liebermann, e fondono a 111^0, ossia 44^0 più basso del composto isomero che ebbi dalla dimetiltetraidrochinolina ottenuta dagl'indoli. Quantunque la scarsità del prodotto non permettesse una completa purificazione pure l'analisi condusse a cifre che concordano sensibilmente con quelle richieste dalla formola

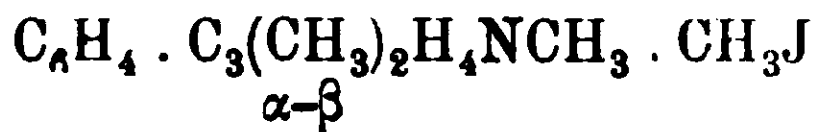
$$C_{11}H_{13}N_3O_3 \ .$$

0,1508 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,3122 gr. di CO_2 e 0,0852 gr. di H_2O.

Sopra 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_3$
C	56,45	56,17
H	6,27	5,53

Jodometilato dell' n-α-β-trimetiltetraidrochinolina

$$C_6H_4 \ . \ \underset{\alpha-\beta}{C_3(CH_3)_2}H_4NCH_3 \ . \ CH_3J$$

Questo composto si ottiene riscaldando per mezz'ora circa a b. m. in palloncino munito di refrigerante a ricadere una parte di base con 4 a 5 parti di joduro di metile; dopo qualche tempo comincia a deporsi un composto cristallino, che va a poco a poco aumentando col prolungare il riscaldamento. In questa prima muti-

lazione si forma quasi in totalità jodidrato della base terziaria, unitamente a poco composto ammonico corrispondente. Bisogna quindi scacciare l'eccesso di joduro di metile, e decomporre il prodotto che rimane addietro con potassa. Distillando in corrente di vapore passa una base oleosa più pesante dell'acqua, che si sottrae al liquido col noto metodo, e di nuovo si combina con joduro di metile a caldo in apparecchio a ricaduta. Il composto cristallino giallo che si ottiene, si trasporta sopra filtro con etere anidro, e si purifica per mezzo di replicate soluzioni nell'alcool in cui è solubilissimo, e riprecipitazioni con etere anidro. Il prodotto puro è di color giallo-chiaro, possiede i caratteri degli joduri ammonici quaternarii e fonde a 146–147°.

Una determinazione di jodo condusse a cifre concordanti con quelle richieste dalla formola

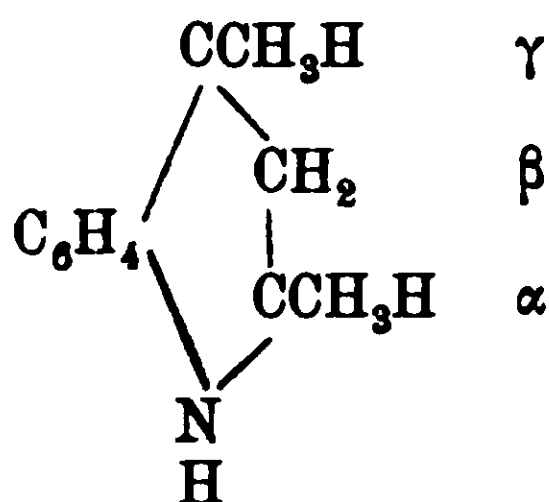
$$C_{13}H_{20}NJ\ .$$

0,2804 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,2100 gr. di AgJ.

In 100 parti:

	trovato	oalcolato per $C_{13}H_{20}NJ$
J	40,47	40,07

II. α-γ-DIMETILTETRAIDROCHINOLINA PROVENIENTE DAGLI INDOLI.

```
           CCH3H      γ
          / \
         /   CH2      β
   C6H4 /    |
        \    CCH3H    α
         \  /
          N
          H
```

Per ottenere questa base dagli indoli si può partire tanto dalla trimetilchinolina diidrogenata che da quella tetraidrogenata. Il prodotto risultante è sempre il medesimo, e si può provarlo facilmente facendone la nitrosammina. Per avere un migliore rendimento di questo corpo, e ricavare nel tempo stesso un composto più puro, ho seguito, operando quest'anno sopra più larga scala, il seguente procedimento.

24 gr. di trimetiltetraidrochinolina furono sottoposti in tubo chiuso all'azione di acido jodidrico e fosforo. Ogni tubo conteneva 2 grammi di base, 8 gr. di acido jodidrico della densità 1,27 e 1 gr. di fosforo amorfo. L'azione del calore durò circa sei ore, e la temperatura tenuta dapprima per due ore a 200°, si innalzò infine non oltre i 230°. Il contenuto dei tubi così operando ha l'aspetto di un liquido brunastro con poca sostanza resinosa. Lungo le pareti del tubo sta attaccato sotto forma di bianchissimi cristalli il jodidrato della base secondaria formatasi, che si separa dal liquido raccogliendolo sopra filtro alla pompa. Altra notevole porzione di sale cristallino si ottiene, concentrando a b. m. il liquido filtrato (1). Questo composto purificato una volta per cristallizzazione dall'acqua, fonde a 175°, pesa 27 gr. ed esposto all'aria ingiallisce rapidamente. Decomponendolo con potassa e distillandolo in corrente di vapore passa una base oleosa più leggiera dell'acqua, che si sottrae al liquido acquoso dibattendo con etere.

Seccando la soluzione eterea sopra potassa, e distillando il solvente a b. m. rimangono indietro 14 gr. di un prodotto oleoso, di odore caratteristico simile a quello delle chinoline idrogenate e che alla pressione di 753 mm. bolle a 234-235°. Questa base che salifica facilmente cogli acidi, e che ha tutti i comportamenti delle basi secondarie, dà uno splendido *cloridrato*,

$$C_{11}H_{15}N \cdot HCl \; .$$

Questo composto si ottiene sciogliendo la base in acido cloridrico molto diluito; svaporando a b. m. sino che non comincia a formarsi alla superficie del liquido una sottile crosta cristallina, si ottengono grossi cristalli di un cloridrato bianchissimo che si raccoglie sopra filtro alla pompa. È solubile nell'acqua, e solubilissimo nell'alcool, da cui si purifica riprecipitandolo più volte con etere anidro. Il prodotto così ottenuto fonde a 198-199° in un liquido limpido.

(1) Dalle acque madri da cui si separa il jodidrato della base secondaria, si svolge per decomposizione con potassa e distillazione in corrente di vapore gran copia di prodotti gassosi fosforati unitamente ad una base, che assai probabilmente non è che la trimetiltetraidrochinolina sfuggita all'azione dell'acido jodidrico e fosforo. Salificata con acido cloridrico fornisce per evaporazione del solvente un cloridrato denso gommoso incristallizzabile, simile appunto al cloridrato che analogamente operando si ottiene dalla trimetiltetraidrochinolina.

L'analisi condusse a cifre concordanti con la formola

$$C_{11}H_{16}NCl .$$

I. 0,2590 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,6350 gr. CO_2, e 0,1972 gr. di H_2O.

II. 0,2629 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,1892 gr. di AgCl.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{11}H_{16}NCl$
	I.	II.	
C	66,86	—	66,84
H	8,42	—	8,10
Cl	—	17,80	17,97

Distillazione sopra la polvere di zinco
del cloridrato dell'α-γ-dimetiltetraidrochinolina ottenuta dagli indoli.

7 1/2 grammi del cloridrato purissimo analizzato, che fonde a 198-199^0 furono distillati in corrente di idrogeno sopra polvere di zinco. Lo stillato che tramanda forte odore chinolinico misto ad odore di base inalterata, in parte è più pesante ed in parte più leggiero dell'acqua. Salificato con acido cloridrico non si scioglie completamente, ma rimane indietro una porzione insolubile d'odore indolieo, e che in parte si depone cristallizzata sopra le pareti del piccolo collettore. Si tratta la soluzione acida con etere che scioglie la porzione insolubile, e si studiano separatamente il liquido acido che contiene il miscuglio della base chinolinica formatasi e della base rimasta inalterata, ed il soluto etereo che si è appropriato del prodotto di natura indolica.

a) *Soluzione eterea.* — Distillando l'etere rimane un residuo di colore scuro, che si sottopone ad una prima purificazione distillandolo in corrente di vapore. In seno al liquido stillato si depone un composto bianco cristallino in squamette lucenti, che già cominciano a formarsi entro la canna del refrigerante. Si disciolgono a caldo nell' acqua in presenza di acido cloridrico, e si tratta la soluzione acquosa calda con soluzione calda di acido picrico; il liquido diventa scuro, e si depone per raffreddamento un picrato

rosso scuro che si purifica due volte sciogliendolo in benzolo, e riprecipitandolo con etere petrolico. Questo è il picrato dell'α-β-dimetilindolo, perchè decomponendolo con ammoniaca e distillando in corrente di vapore, si ottiene l' α-β-dimetilindolo in squamette lucenti che raccolte su filtro alla pompa fondono a 103-104°. È questo il punto di fusione del dimetilindolo puro, come ebbi già a verificare altra volta, allorchè lo preparai dall'acido metilindolacetico (1). Per togliere però ogni dubbio l' ho trasformato nella nitrosammina seguendo il metodo di Fischer. Quest' ultima purificata per mezzo di precipitazione con acqua della soluzione alcoolica fonde a 62-63° (2).

Rimane così dimostrato che il prodotto indolieo che si ottiene per distillazione sopra polvere di zinco del cloridràto della dimetiltetraidrochinolina ricavata dagli indoli è realmente

α-β-dimetilindolo.

b) Liquido acido. — Il liquido acido tiene disciolta la base inalterata oltre la chinolina formatasi di natura terziaria. Trattando il liquido con soluzione di nitrito sodico in eccesso venne la base secondaria trasformata nella nitronitrosammina ben nota, che fonde a 154-155°, e che fu già più volte ricordata.

Il liquido acido acquoso liberato dalla base secondaria, e che contiene la dimetilcbinolina cercata, fu scaldato a b. m. per scacciare l'eccesso di etere che tiene in soluzione; si filtra se occorre e si decompone con potassa. L' olio che distillasi in corrente di vapore, è più pesante dell'acqua, ed ha l'odore caratteristico delle basi chinoliniche. Fu estratto con etere e seccato sopra potassa; l'etere distillato lascia indietro un residuo che si sottopone a distillazione frazionata. Il prodotto così ottenuto da 7 $^1/_2$ di cloridrato pesava 2,15 gr. Già i caratteri fisici della base sono valido argomento per stabilire quale delle tre dimetilchinoline possibili si è formata nel compiersi della reazione.

È noto che:

l'α-γ-dimetilchinolina è liquida, e bolle a 264-265° (Bäyer),

(1) Fonde a 106° soltanto il dimetilindolo ricavato dal nitrosoderivato.

(2) Punto di fusione del nitrosocomposto da me preparato per la determinazione del suo peso molecolare col metodo di Beckmann.

l' α-β-dimetilchinolina è solida, fonde a 66°, e bolle a 261° (Rohde),

la β-γ-dimetilchinolina è solida, fonde a 65°, e bolle a 290° (Knorr).

Il nostro prodotto a 755 mm. di pressione bolle a 263-266°, e raffreddato energicamente si mantiene liquido. Questi caratteri fecero ritenere che la base da me ottenuta non fosse altro che l'α-γ-dimetilchinolina di Bäyer.

Per dimostrare rigorosamente l' identità preparai l' α-γ-dimetilchinolina di Bäyer partendo dall'acetilacetone ed anilina col metodo di Combes [1], e trovai in tutti i derivati la più perfetta coincidenza.

I sali studiati furono i seguenti :

Picrato

$$C_{11}H_{11}N \,.\, C_6H_2(NO_2)_3OH.$$

Si scioglie la base in soluzione assai diluita di acido cloridrico, e vi si versa la soluzione acquosa calda della quantità teoricamente richiesta di acido picrico. Si depone subito un bel picrato giallo cristallino, che fonde così greggio a 190°, ma dopo alcune cristallizzazioni dall' alcool fonde in liquido scuro decomponendosi a 193°,5 [2] dello stesso termometro per entrambi i picrati.

Il picrato ottenuto dalla chinolina proveniente dagli indoli fu sottoposto ad analisi. Se ne ottennero numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_{17}H_{14}N_4O_7 \,.$$

0,2345 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,4536 gr. di CO_2 e 0,0768 di H_2O

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{14}N_4O_7$
C	52,75	52,85
H	3,64	3,62

(1) Bulletin de la Société chimique de Paris 1888, 89.

(2) Bäyer per questo picrato dette il punto di fusione a 190°.

Dal picrato ottenuto dall'α-γ-dimetilchinolina sintetica fu posta in libertà la base col solito metodo. Essa bolle a 758 mm. di pressione tra 264-266^0, corrispondendo così al punto di ebollizione dell'α-γ-dimetilchinolina ottenuta dagli indoli.

Il Prof. Negri dell'Università di Genova che studiò i due picrati cristallograficamente, stabilì la loro perfetta identità. Ecco quanto egli volle gentilmente comunicarmi :

Picrato ottenuto dalla dimetilchinolina ricavata dagli indoli.

I cristallini si presentano sotto forma di laminette estremamente sottili, gialli, trasparenti. Le dette lamine osservate al microscopio, si manifestano costantemente asimmetriche, limitate da quattro spigoli, due dei quali paralleli, notevolmente più lunghi degli altri due pure paralleli. Ritenendo la faccia secondo cui i cristalli sono laminari per 010, e gli spigoli più lunghi appartenenti alla zona [001] ed i più corti alla [100], dalle misure degli angoli piani si ebbero i seguenti risultati :

	limiti	medie	n
[001] : [100] = β =	99^0,07'—100^0,52'	100^0,08'	12
180 — β =	79 ,52 — 81 ,02	80 ,17	12

Combinando i due valori suddetti come media definitiva si ha :

$$\beta = 99^0{,}55' \, {}^1/_2$$

Le lamine poi rivelano leggiero pleocroismo e vivi colori d'interferenza.

Picrato della dimetilchinolina sintetica.

I picrati sono pure laminari costantemente asimmetrici ed allo aspetto perfettamente identici coi precedenti.

Dalle misure si ebbero analogamente i seguenti risultati :

	limiti	medie	n
β =	99^0,23'—100^0,54'	100^0,09'	12
180—β =	79 ,42 — 80 ,47	80 ,11	12

dai quali come media definitiva si ha:

$$\beta = 99^0,59' \ .$$

Anche questi cristallini mostrano leggiero pleocroismo e vivi colori d'interferenza.

L'apparenza molto simile dei due picrati, tanto da scambiarli, gli identici limiti cristallografici delle lamine con angoli piani eguali, lo stesso pleocroismo, ed in fine i vivi colori d'interferenza non lasciano dubbio di sorta sopra la loro identità.

Jodometilato

$$C_{11}H_{11}N \ . \ CH_3J \ .$$

Questo composto si ottenne facendo bollire a b. m. la base con grande eccesso di joduro di metile entro piccolo palloncino munito di refrigerante a ricadere.

A poco a poco comincia a separarsi un composto giallo cristallino che va aumentando se si prolunga per circa mezz' ora il riscaldamento a b. m. Si scacci l'eccesso di joduro di metile, e si cristallizzi il prodotto dall' alcool assoluto. Per entrambe le basi l'jodometilato è un prodotto di colore giallo, che risponde ai caratteri degli ammonio-composti, e che fonde con decomposizione in un liquido bruno a 252-253° dello stesso termometro (¹).

L'analisi eseguita sul joduro ottenuto dalla chinolina preparata dagli indoli conduce a cifre concordanti con quelli richiesti dalla formola

$$C_{12}H_{14}NJ \ .$$

I. 0,2307 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,4055 gr. di CO_2 e 0,1132 gr. di H_2O.

II. gr. 0,2639 di sostanza diedero 0,4650 gr. di CO_2 e 0,1200 gr. di H_2O.

(¹) Bayer diede come punto di fusione dell'α-γ-dimetilchinolina 225-226°.

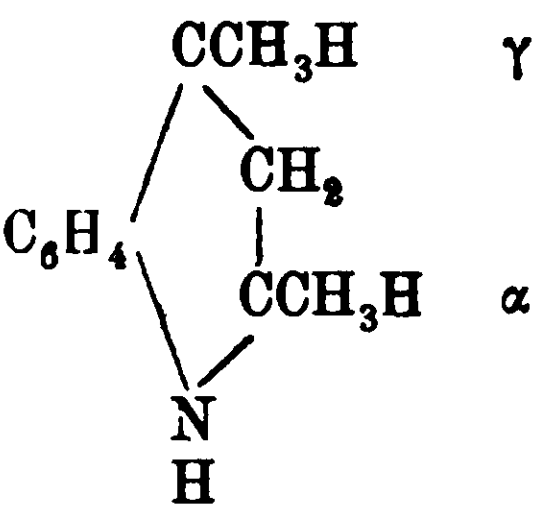
In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $C_{12}H_{14}NJ$
C	47,93 ([1])	48,05 ([2])	48,16
H	5,45	5,05	4,68

Fu preparato anche il *bicromato* decomponendo con bicromato di potassio la soluzione cloridrica della base resa libera dai rispettivi picrati. Il prodotto cristallizzato dall'acqua calda si separa sotto forma di lunghi aghi colore aranciato che fondono con forte decomposizione a 172° dello stesso termometro.

Nel seguente specchietto sono riassunte le proprietà dell'α-γ-dimetilchinolina sintetica, e di quella preparata dagli indoli.

	α-γ-dimetilchinolina	
	sintetica	preparata dagli indoli
Base libera . . .	p. eb. a 758 mm. 264-266°	p. eb. a 755 mm. 263-266°
Picrato	p. f. 193°,5	p. f. 193°,5
Jodometilato . .	p. f. 252-253°	p. f. 252-253°
Bicromato . . .	p. f. 172°	p. f. 172°

III. α-γ-DIMETILTETRAIDROCHINOLINA SINTETICA

Fischer e Meyer ([3]) studiarono il jodometilato che corrisponde a

([1]) Questa analisi fu eseguita sopra un prodotto che fondeva a 223-224° ossia due gradi sotto il punto di fusione dato da Bäyer.

([2]) Analisi eseguita sul prodotto che fonde a 252-253°.

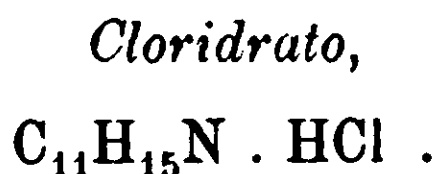
([3]) Berl. Berichte, loco citato.

questa base, e verificarono che non coincide col noto joduro che volatilizza senza fondere a 250-251°. Ciò faceva ritenere che l'α-γ-dimetiltetraidrochinolina sintetica e quella preparata dagli indoli fossero differenti. Volli accertarmene comparando tra loro le basi libere, e studiandone alcuni sali.

Ottenni l'α-γ-dimetiltetraidrochinolina sintetica riducendo l'α-γ-dimetilchinolina con alcool e sodio. Procedendo col noto metodo si ottiene un prodotto oleoso che a 757 mm. bolle a 254-256°. La base stillata è più leggiera dell'acqua, possiede i caratteri di una ammina secondaria, salifica facilmente cogli acidi, ed ha l'odore proprio delle chinoline ridotte. La soluzione cloridrica della base riduce i sali di argento e d'oro, e fornisce con acido picrico un picrato oleoso, che agitando a lungo diventa prima pastoso e poi solido.

I sali che ne studiai furono i seguenti:

Cloridrato,

$C_{11}H_{15}N \cdot HCl$.

La base fu sciolta in soluzione diluitissima di acido cloridrico, svaporando a b. m. si ha per concentrazione del liquido la formazione di un cloridrato cristallino, che si raccoglie su filtro alla pompa. Rimane una massa bianchissima di tavolette cristalline che si purificano riprecipitandole con etere anidro dall'alcool assoluto.

Il prodotto puro fonde in liquido limpido a 228-230°, ossia 30° più elevato del cloruro della base isomera.

All' analisi diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:

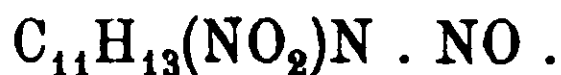
$C_{11}H_{16}NCl$.

0,2284 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,5591 gr. di CO_2 e 0,1757 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{16}NCl$
C	66,76	66,84
H	8,54	8,10

Nitronitrosoderivato,

$C_{11}H_{13}(NO_2)N . NO$.

La soluzione cloridrica assai diluita della base fu trattata con forte eccesso di nitrito sodico a 0°. La sua preparazione è del tutto identica a quella più sopra descritta per la nitronitrosammina della α-β-dimetiltetraidrochinolina. — Si purifica collo stesso metodo cristallizzandola dall'alcool.

Il prodotto puro si presenta sotto forma di tavolette esagonali lucenti, sottili, insolubili nell'acqua, e che fondono in liquido limpido a 92-92°,5 , ossia 62° più basso del corrispondente composto della base isomera. Offre in modo ben caratteristico la reazione del Liebermann.

L' analisi diede risultati concordanti con quelli richiesti dalla formola :

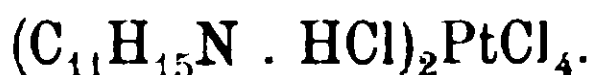
$$C_{11}H_{13}N_3O_3$$

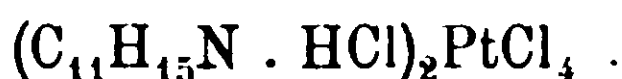
0,1414 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 21,80 cc. di azoto, misurati a 23°,1 ed a 759^{mm},8.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{13}N_3O_3$
N	17,84	17,87

Cloroplatinato,

$(C_{11}H_{15}N . HCl)_2PtCl_4$.

Aggiungendo cloruro di platino alla soluzione cloridrica assai diluita della base, si ottiene un cloroplatinato giallo pastoso, che coll' agitare diviene cristallino passando al color ranciato. Si filtri rapidamente, si lavi con acido cloridrico, e poi con alcool assoluto. Il prodotto secco si fa bollire con alcool in palloncino munito di refrigerante a ricadere. Così depurato il prodotto è di color giallo aranciato, non si altera più facilmente, e fonde con decomposizione in liquido bruno a 198-199°.

Una determinazione di platino dette numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola :

$$(C_{11}H_{15}N . HCl)_2PtCl_4 .$$

0,2420 gr. di sostanza, seccata nel vuoto, diedero 0,0636 gr. di Pt.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	26,28	26,56

La differenza che passa sia tra le basi libere che tra i sali corrispondenti delle α-γ-dimetiltetraidrochinoline sintetica ed indolica, apparisce ben manifesta dal seguente specchietto :

	α-γ-dimetiltetraidrochinolina	
	sintetica	ottenuta dagli indoli
Base libera. . .	p. eb. a 757 mm. 254-256°	p. eb. a 758 mm. 284-285°
Cloridrato . . .	p. f. 228-230°	p. f. 198-199°
Cloroplatinato . .	p. f. 198-199°	p. f. 192-195°
Jodometilato . .	p. f. 215°	250-251° volatilizza senza fondere
Nitronitrosoderivato	p. f. 92-92°,5	p. f. 154-155°

Nel venturo anno accademico mi riserbo di tornare sopra questo argomento, riprendendo ancora lo studio dell' ulteriore azione del joduro di metile sopra gli indoli.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1898.

Sopra l'addizione dell'acido nitroso ai composti non saturi e sulla costituzione dei nitrositi ;

di A. ANGELI.

In questa comunicazione riferirò brevemente sopra alcune esperienze che ho eseguite in proseguimento ai miei studi sul comportamento dei composti non saturi, tanto della serie aromatica che alifatica, rispetto all'acido nitroso.

Ho già avuta occasione di far osservare come per azione del

nitrito sodico sopra la soluzione acetica di questi corpi, i composti propenilici della serie aromatica:

$$R . CH = CH . CH_3 \quad ,$$

si trasformino prontamente e con notevole sviluppo di calore in prodotti delle formolo generali

$$R . C_3H_5 . N_2O_3 \qquad e \qquad R . C_3H_3 . N_2O_2 \quad ,$$

mentre i corrispondenti derivati allilici

$$R . CH_2—CH = CH_2 \quad ,$$

a parità di condizioni, restano in gran parte inalterati [1]. Così p. es. impiegando l'apiolo, ad esperienza compiuta, ho potuto riaverlo facilmente puro.

Anche l'acido sorbinico, cui secondo Fittig spetta la costituzione

$$CH_3 . CH = CH . CH = CH . COOH \quad ,$$

può facilmente addizionare una molecola di acido nitroso per dare un mononitrosito.

Non è conveniente, in questo caso, di operare in soluzione acetica, giacchè il liquido si colora intensamente in rosso bruno. Si

(1) La reazione che serve a distinguere i composti allilici dai propenilici si può eseguire nel seguente modo:

Alla soluzione della sostanza in circa il doppio del suo peso di acido acetico glaciale si aggiunge, piuttosto rapidamente ed agitando, una soluzione satura di nitrito sodico; nel caso di un composto propenilico le prime goccie di nitrito determinano una colorazione verde del liquido, ed il miscuglio si riscalda notevolmente.

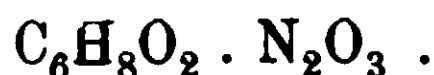
Raffreddando si ottiene quasi subito una massa cristallina semisolida. I composti allilici, per analogo trattamento non si riscaldano; il liquido si colora in giallo rossastro e ad esperienza compiuta la sostanza si separa in gran parte inalterata. Se lo sviluppo di calore, che si osserva nel caso dei derivati propenilici sia dovuto alla formazione del nitrosito o della sua anidride è difficile a potersi stabilire. Sta però il fatto che l'isobutenilfurfurano, per azione dell'acido nitroso, si trasforma nel solo nitrosito con forte riscaldamento.

In generale, bastano poche goccie di un derivato propenilico, per aver una sufficiente quantità di sostanza por l'analisi.

raggiunge facilmente lo scopo facendo passare una corrente di acido nitroso in una soluzione eterea di acido sorbinico. Il liquido si colora in verde, e non tarda a depositare una massa cristallina, che viene lavata ripetutamente con etere.

Il prodotto così ottenuto si presenta in forma di aghettini bianchissimi, che fondono con decomposizione verso 110°.

All'analisi si ebbero numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_6H_8O_2 . N_2O_3 .$$

I. gr. 0,2006 di sostanza diedero gr. 0,2840 di CO_2 e gr. 0,0808 di H_2O.

II. gr. 0,1834 di sostanza diedero 24,1 cmc. di azoto, a 11° e 738 mm.

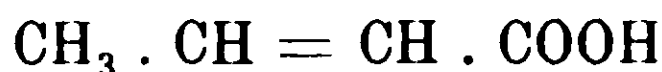
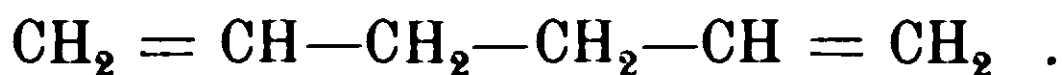
In 100 parti :

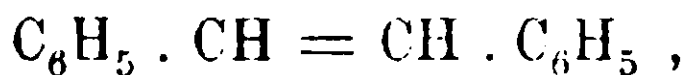
	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	38,61	—	38,30
H	4,47	—	4,25
N	—	15,40	14,90

Non sono riuscito ad ottenere composti cristallini, per quanto abbia tentato, nè dall'acido crotonico ordinario [1] :

$$CH_3 . CH = CH . COOH$$

nè dal diallile

$$CH_2 = CH—CH_2—CH_2—CH = CH_2 .$$

Lo stilbene invece,

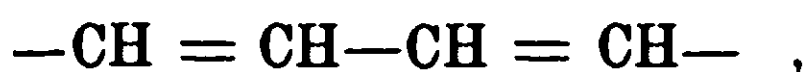
$$C_6H_5 . CH = CH . C_6H_5 ,$$

con acido nitroso dà facilmente un prodotto cristallino. Siccome

[1] Secondo Kekulé (Liebig's Annalen **162**, 315), per azione dell'acido nitrico sopra l'acido crotonico solido, si forma acido acetico ed acido ossalico; io però ho trovato che contemporaneamente si formano anche piccole quantità di *eulite*. Questo fatto porta un nuovo appoggio all'ipotesi che io ho fatta (questa Gazzetta XXI, II, 32) sul modo di formazione di questa interessante sostanza.

lo stilbene è poco solubile nell'acido acetico glaciale a freddo, così ho dovuto far reagire l'acido nitroso sopra la soluzione benzolica della sostanza.

Si ottiene in tal modo una polvere cristillina, che verso 132° fonde con sviluppo gassoso. All'analisi non ho potuto avere buoni numeri, giacchè è probabile che contemporaneamente si formino piccole quantità di prodotti che facilmente si potranno eliminare. Con tutta probabilità però anche in questo caso si tratta di un prodotto di addizione di una molecola di anidride nitrosa.

Da questi fatti risulta dunque come le sostanze, le quali contengono due doppi legami prossimi,

$$-CH = CH-CH = CH- \quad ,$$

di cui l'uno può anche far parte di un nucleo chiuso, sieno quelle che più facilmente possono addizionare l'acido nitroso.

Era però prevedibile, che variando opportunamente le condizioni dell'esperienza, p. es. anche dai composti allilici si potessero ottenere sostanze analoghe. L'esperienza ha confermata la mia supposizione.

A questo scopo ho scelto, come sempre, il safrolo, perchè fra tutti è il più facilmente accessibile. Facendo agire lentamente l'acido nitroso sopra una soluzione di safrolo nell'etere o nell'etere petrolico, si osserva dopo qualche tempo, la formazione di una massa semisolida, brunastra, che viene purificata lavandola con etere. La polvere bianco-giallognola in tal modo ottenuta fonde con decomposizione verso 130°.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola :

$$C_{10}H_{10}N_2O_5 \quad .$$

I. gr. 0,2111 di sostanza diedero gr. 0,3882 di CO_2 e gr. 0,0814 di H_2O.

II. gr. 0,2036 di sostanza diedero cc. 20,4 di azoto a 13° e 764 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	50,18	—	50,42
H	4,28	—	4,20
N	—	12,07	11,76

La nuova sostanza è pochissimo solubile nella maggior parte dei solventi, i quali facilmente la decompongono. È insolubile nella potassa a freddo.

L'alcool a caldo la trasforma in un composto isomero.

A questo scopo si bolle la sostanza con alcool assoluto a b. m., a soluzione completa si scaccia la maggior parte dell'alcool e dal liquido giallo-bruno, in tal modo ottenuto, per raffreddamento va separandosi un prodotto oleoso che lentamente si rapprende in una massa cristallina. Viene purificato nel modo più conveniente dal benzolo bollente in cui è molto solubile.

I risultati dell'analisi concordano con quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_5 .$$

I. gr. 0,2230 di sostanza diedero gr. 0,4124 di CO_2 e gr. 0,0880 di H_2O.

II. gr. 0,2276 di sostanza diedero cc. 22,9 di azoto a 13° e 765 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	50,42	—	50,42
H	4,38	—	4,20
N	—	12,14	11,76

La nuova sostanza fonde a 92°, senza decomposizione; si scioglie negli alcali e gli acidi la mettono nuovamente in libertà. Chiamerò *α-nitrosito* la sostanza [1] primitiva che fonde a 130°, onde distinguerla dall'altra, isomera, che indicherò con *β-nitrosito*.

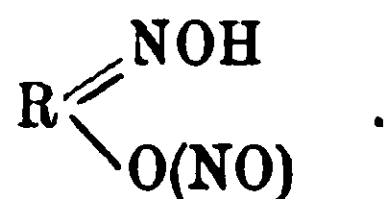
È noto che alcuni composti :

$$RH . N_2O_3$$

reagiscono sopra le basi organiche NHR_1 per dare le cosidette ni-

[1] Wallach chiama nitrositi le sostanze che si comportano in modo analogo al derivato che si ottiene dal terpinene; io preferisco invece di chiamare *nitrositi* i prodotti di addizione dell'anidride nitrosa alle olefine in genere.

trolamine; in questi casi essi si comportano come se loro spettasse la formola :

$$R\begin{matrix} \nearrow NOH \\ \searrow O(NO) \end{matrix} .$$

L' α-nitrosito del safrolo possiede invece in queste reazioni un comportamento del tutto differente. Io mi sono limitato a studiare l'azione della piperidina e della fenilidrazina.

Versando sopra il nitrosito un eccesso di piperidina, esso si scioglie facilmente con sviluppo di calore e colorando il liquido in giallo-bruno. Diluendo con acqua si separa una sostanza oleosa, che dopo qualche tempo si trasforma in una massa bianca cristallina; venne purificata ricristallizzandola da benzolo ed etere petrolico. Si ottengono in tal modo aghettini quasi bianchi che fondono a 83° colorandosi in bruno. La sostanza è facilmente solubile nella maggior parte dei solventi e non possiede proprietà basiche, ovvero soltanto in grado debolissimo.

I numeri dati dall' analisi concordano con quelli richiesti dalla formola :

$$C_{15}H_{20}N_2O_4 .$$

I. gr. 0,2223 di sostanza diedero gr. 0,5010 di CO_2 e gr. 0,1422 di H_2O.

II. gr. 0,2537 di sostanza diedero cc. 20,6 di azoto a 15° e 760 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	61,46	—	61,64
H	7,10	—	6,85
N	—	9,66	9,58

L'α-nitrosito del safrolo si comporta in modo simile anche colla fenilidrazina. Mescolando il nitrosito colla soluzione alcoolica di fenilidrazina in eccesso e riscaldando per qualche istante a b. m. si separa, per diluizione con acqua acidulata di acido acetico una massa semisolida, che dopo qualche tempo diventa cristallina. Purificata dal benzolo si presenta in forma di aghettini, appena gial-

lognoli, che fondono a 87°. La sua composizione corrisponde a quella richiesta dalla formola:

$$C_{16}H_{17}N_3O_4 \quad .$$

I. gr. 0,2626 di sostanza diedero gr. 0,5895 di CO_2 e gr. 0,1346 di H_2O.

II. gr. 0,2099 di sostanza diedero cc. 24,3 di azoto a 16° e 762 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	61,22	—	60,95
H	5,69	—	5,40
N	—	13,76	13,33

Trattato con acido solforico concentrato il nuovo composto dà una colorazione rosso-bruna.

Interessante è il comportamento del β-nitrosito coll'acido cloridrico. Versando sopra questo composto un eccesso di acido cloridrico concentrato e riscaldando lievemente, si nota sviluppo gassoso e nello stesso tempo va separandosi un olio giallognolo. Diluendo con acqua e raffreddando si separa una massa costituita da minuti cristalli.

Il prodotto ricristallizzato dal benzolo si presenta in squame bianche, splendenti che fondono a 86°.

I numeri dati dall'analisi conducono alla formola:

$$C_{10}H_9NO_5 \quad .$$

Gr. 0,2235 di sostanza diedero gr. 0,4404 di CO_2 e gr. 0,0852 di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	53,74	53,81
H	4,23	4,03

Il nuovo composto è solubile negli alcali diluiti; adoperando soluzioni alcaline concentrate si ottiene una massa bianca che però si discioglie facilmente per aggiunta di acqua; questo fatto è, senza

dubbio, da attribuirsi all' influenza della grande massa dell' alcali sulla solubilità del sale rispettivo.

Le soluzioni alcaline, anche abbandonate per parecchi giorni a se stesse, separano poi per acidificazione la sostanza inalterata. Trattato con nitrito sodico ed acido solforico dà una debole colorazione gialla. La soluzione alcalina riduce facilmente il nitrato di argento ammoniacale con formazione di specchio metallico e dà con la fenilidrazina un prodotto cristallino.

Per ottenere quest'ultimo si discioglie la sostanza in acido acetico glaciale, vi si aggiunge un eccesso di fenilidrazina e si riscalda la soluzione per breve tempo a b. m.

Diluendo con acqua si separa una materia cristallina, che purificata dal benzolo fonde a 86^0 e diede numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{16}H_{15}N_3O_4 \quad .$$

Gr. 0,2607 di sostanza diedero cc. 29,5 di azoto a 15^0,5 e 762 mm

In 100 parti:

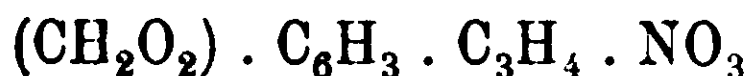
	trovato	calcolato
N	13,48	13,41

È molto probabile che si tratti di un idrazone.

Questo composto, per azione dell' acido solforico concentrato, si colora in giallognolo. Dall'idrazide prima descritta differisce soltanto per due atomi d' idrogeno in meno; anche i loro punti di fusione sono molto prossimi.

Le reazioni ora descritte permettono di stabilire con una certa probabilità la costituzione di queste interessanti sostanze.

Per maggior semplicità, incomincierò dal considerare il composto:

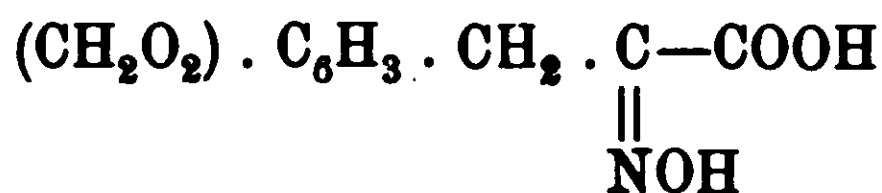
$$(CH_2O_2) \;.\; C_6H_3 \;.\; C_3H_4 \;.\; NO_3$$

che si ottiene per azione dell'acido cloridrico sopra il β-nitrosito:

$$(CH_2O_2) \;.\; C_6H_3 \;.\; C_3H_5 \;.\; N_2O_3 \;.$$

È assai probabile che in questa reazione si elimini in forma di idrossilamina un gruppo ossimico, e di fatto il liquido acido risul-

tante, dopo avere separato il nuovo prodotto, riduce energicamente la soluzione di Fehling.

Una formola come

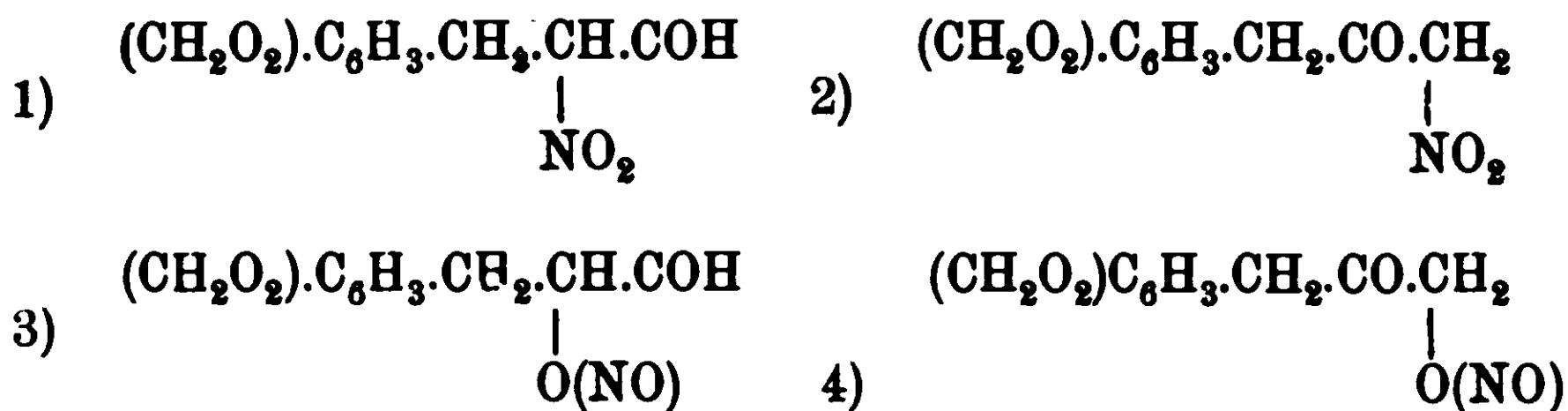
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH_2 . \underset{\overset{\|}{NOH}}{C}—COOH$$

si deve escludere perchè il composto è insolubile nei carbonati alcalini. D'altra parte la facilità con cui esso reagisce colla fenilidrazina, rende molto probabile che si tratti di un' aldeide o di un chetone.

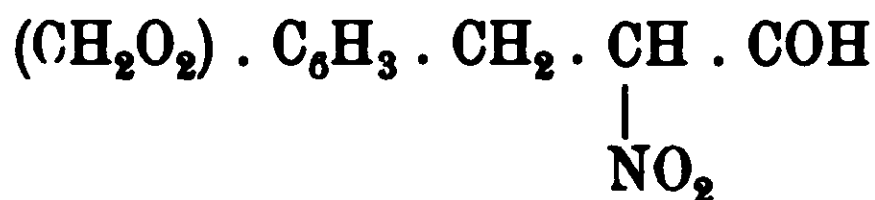
Bisognerà quindi prendere in esame le seguenti formole:

1) $$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.\underset{\overset{|}{NO_2}}{CH}.COH$$

2) $$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.\underset{\overset{|}{NO_2}}{CH_2}$$

3) $$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.\underset{\overset{|}{O(NO)}}{CH}.COH$$

4) $$(CH_2O_2)C_6H_3.CH_2.CO.\underset{\overset{|}{O(NO)}}{CH_2}$$

La sostanza solubile negli alcali, non viene alterata anche abbandonando le soluzioni alcaline per molti giorni a se stesse. Le formole 3) e 4) sono quindi da escludersi, giacchè esse rappresenterebbero eteri dell' acido nitroso e che perciò, per azione degli alcali, dovrebbero venir saponificati. Le formole 1) e 2) sono quindi da preferirsi, e tenendo conto della facilità con cui il composto riduce la soluzione ammoniacale di nitrato d'argento la formola

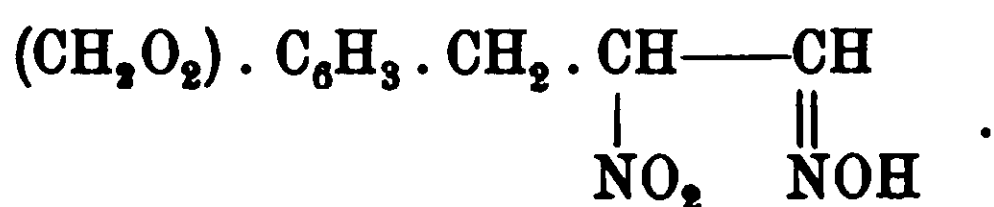
$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH_2 . \underset{\overset{|}{NO_2}}{CH} . COH$$

si presenta come la più probabile.

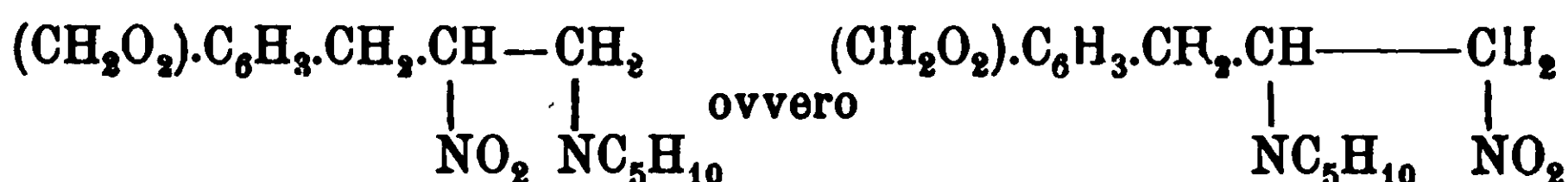
Essa dà anche ragione della solubilità della sostanza negli alcali; in essa vi figura infatti il gruppo

$$—CH—NO_2 ,$$

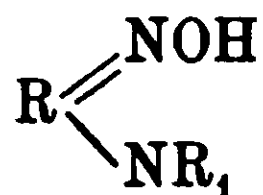
e dalle ricerche di V. Meyer è noto come i composti contenenti questo aggruppamento possiedano proprietà acide più o meno spiccate.

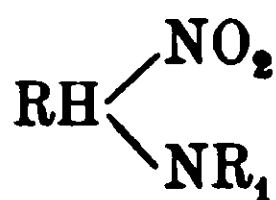
Il β-nitrosito sarà perciò la corrispondente ossima e la sua costituzione si potrà rappresentare con lo schema

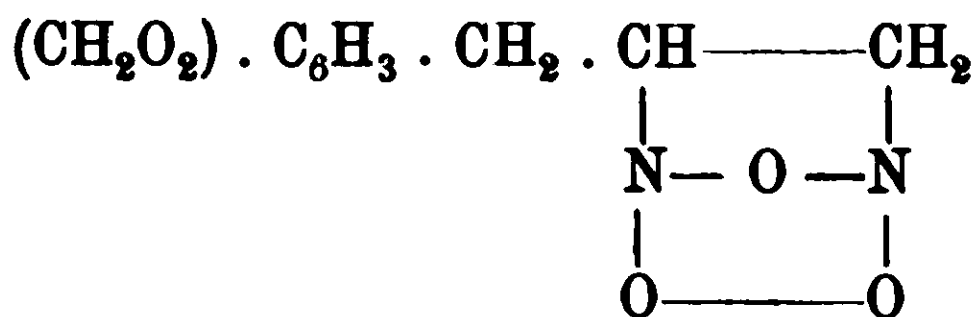
$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{CH}} \end{array} .$$

Per i composti poi che si formano per azione delle basi organiche sull'α-nitrosito, due sono le formole più probabili; per esempio, per il derivato che si ottiene mediante la piperidina

$$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH_2}} \quad \text{ovvero} \quad (CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.\underset{\displaystyle NC_5H_{10}}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH_2}}$$

È notevole la differenza che esiste nel comportamento verso le basi dei nitrositi che si ottengono p. es. dal terpinene e dall'isosafrolo e quello del nitrosito del safrolo.

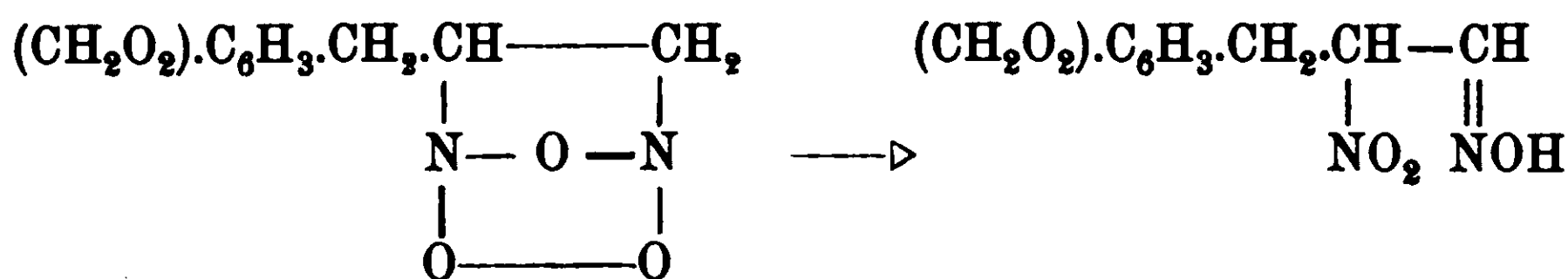
Indicando con $RH \,.\, N_2O_3$ i nitrositi isomeri e con NHR_1 la base, i composti che si ottengono dai primi (nitrolamine) hanno la forma generale

$$R \begin{cases} = NOH \\ - NR_1 \end{cases}$$

mentre quelli che si ottengono p. es. dal nitrosito del safrolo, sono probabilmente della forma

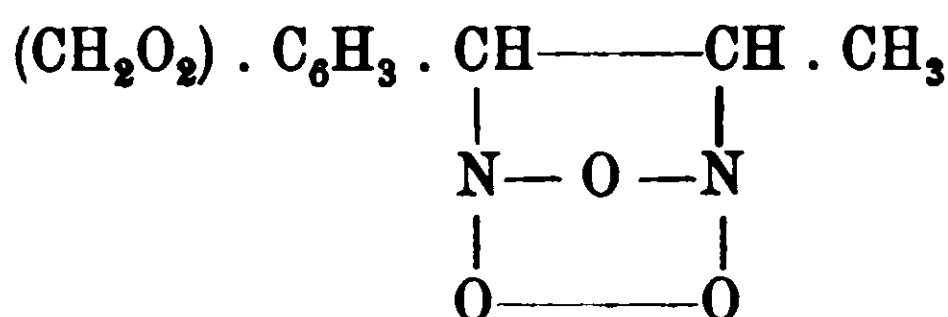
$$RH \begin{cases} NO_2 \\ NR_1 \end{cases}$$

Per quanto poi riguarda la costituzione dell'α-nitrosito a me sembra che la formola la quale dà meglio ragione di tutte queste metamorfosi sia la seguente :

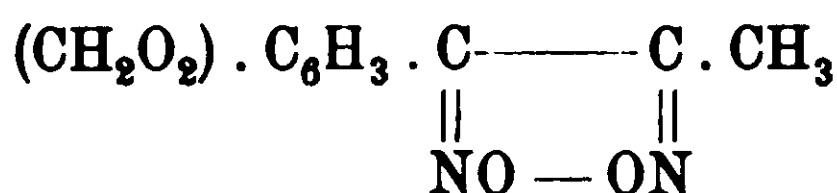
$$\begin{array}{l} (CH_2O_2) \,.\, C_6H_3 \,.\, CH_2 \,.\, CH - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; N - O - N \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; O \;-\!-\!-\; O \end{array}$$

Essa dà ragione della sua insolubilità negli alcali e spiega assai

bene anche la sua trasformazione in β-nitrosito; questa trasformazione si ridurrebbe ad una trasposizione molecolare:

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH\text{———}CH_2 \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad N-O-N \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad\quad O\text{———}O
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{l}
(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CH-CH \\
\qquad\qquad\qquad\quad | \qquad \| \\
\qquad\qquad\qquad\quad NO_2 \; NOH
\end{array}
$$

Evidentemente entrambi gli atomi di azoto devono essere uniti direttamente al rispettivo atomo di carbonio.

L'anno scorso ho dimostrato come sia necessario ammettere che anche il nitrosito dell'isosafrolo possieda una struttura analoga:

$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH\text{———}CH . CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad N-O-N \\
\qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \\
\qquad\qquad\qquad O\text{———}O
\end{array}
$$

e questo specialmente in base al fatto che la sostanza per ebollizione con alcool perde facilmente una molecola di acqua per dare un prodotto cui, senza dubbio, spetta la costituzione:

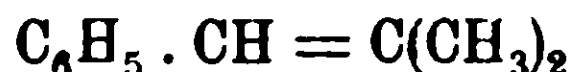
$$
\begin{array}{l}
(CH_2O_2) . C_6H_3 . C\text{———}C . CH_3 \\
\qquad\qquad\qquad \| \qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\qquad NO - ON
\end{array}
$$

Al nitrosito del terpinene Wallach assegna una delle due formole:

$$
C_{10}H_{15}\begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup NOH \\ \diagdown O(NO) \end{array} \quad \text{oppure} \quad C_{10}H_{16}\begin{array}{l} \diagup NO \\ \diagdown O(NO) \end{array}
$$

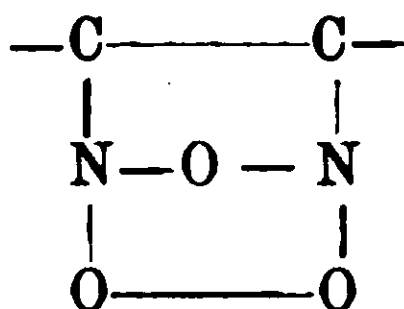
giacchè questa sostanza reagisce con le basi per dare le nitrolamine con eliminazione di acido nitroso; ma anche il nitrosito dell'isosafrolo si comporta in modo analogo, eppure con tutta probabilità contiene, in base a quanto sopra ho detto, due atomi di azoto attaccati entrambi a due atomi di carbonio. D'altra parte accettando la formola di Wallach bisognerebbe ammettere che anche gli eteri dell'acido nitroso potessero, con eguale facilità, reagire sulle basi organiche.

Dai nitrosito del terpinene non è stato possibile finora di otte-

nerne l' isomero e nemmeno il composto anidridico (perossido di diossima), ma si sa che anche altri nitrositi, che in altre reazioni hanno un comportamento analogo, non sono in grado di eliminare una molecola d' acqua. Un esempio di questo genere è dato dal nitrosito dell'isobutenilbenzolo

$$C_6H_5 . CH = C(CH_3)_2$$

e la ragione è facile a comprendersi.

A me sembra dunque che tutti i nitrositi contengano l'aggruppamento :

```
—C———C—
 |     |
 N—O—N
 |     |
 O———O
```

il quale spiega in modo soddisfacente la grande facilità con cui queste sostanze possono subire le più svariate trasformazioni; in questo residuo, come si vede, la disposizione degli atomi corrisponde a quella che si suole ammettere nell'anidride nitrosa.

Poco studiato è ancora il derivato che si ottiene dal fellandrene

$$C_{10}H_{16} . N_2O_3 ,$$

ma anche in questo caso bisogna ammettere che ciascuno dei due atomi di azoto sia unito ad un atomo di carbonio, giacchè per riduzione, il Pesci ha ottenuto dal nitrosito una diamina.

Rimarchevole è infine l'influenza che la prossimità di alcuni radicali esercita sulla natura di questi composti; basta considerare le formole dei nitrositi isomeri che si ottengono dal safrolo e dall'isosafrolo

```
(CH2O2) . C6H3 . CH2 . CH—CH2          (CH2O2) . C6H3 . CH—CH . CH3
                        \  /                             \  /
                        N2O3                             N2O3
```

per convincersi come piccole differenze di struttura possano determinare una profonda diversità di comportamento chimico.

Sopra questo argomento sto facendo ulteriori esperienze che mi riservo di pubblicare più tardi.

Bologna. Laboratorio di Chimica Genarale della R. Università, Giugno 1893.

Ricerche batteriologiche e chimiche sulle alterazioni del mais. Contributo alla etiologia della pellagra;

di B. GOSIO.

(*Giunta il 7 luglio 1893*).

Benchè l'etiologia della pellagra sia anche oggi variamente interpretata, ha sempre però grande favore la teoria che dà per essa la maggiore importanza all'uso del mais alterato.

Se questa teoria incontra serie opposizioni, ciò si deve sopratutto al fatto che scarsi ed oscuri furono finora i dati raccolti sulla natura del supposto veleno maidico.

Si dimostrò, invero, che, assoggettando il mais alla fermentazione spontanea, si possono col tempo ricavare da esso prodotti tossici; ma le condizioni dell' esperienza (obiettano i contraddittori) non riproducono quelle che si verificano in pratica.

Non si può negare, invero, che in molte località (sovratutto in date epoche) il contadino è costretto a cibarsi di mais alterato; ma il grado di alterazione di questo sta entro limiti compatibili colla sua commerciabilità e col suo consumo. Al contrario le ricerche dirette fino ad ora a comprovare la tossicità del mais guasto si riferivano ordinariamente a campioni troppo deteriorati; in molti casi si trattava di veri processi putrefattivi provocati facendo macerare il cereale in acqua e abbandonandolo alla concorrenza vitale di tutti i germi che vi potessero attecchire.

Il concetto dei tossico-zeisti, che sostanzialmente si fonda, per spiegare la pellagra, sulla presenza di veleni microbici nel mais guasto usato dalle popolazioni agricole, si concilia soltanto, a mio avviso, col modo di comportarsi di quei microrganismi che sul mais sono pronti a svilupparsi e che, pur formandovi sostanze tossiche, non lo deteriorano tanto da renderlo soverchiamente sgradito ai consumatori.

Questo è appunto il caso di molte muffe.

Fra le muffe che sul mais e sui cibi con esso preparati trovano buone condizioni di sviluppo, il *penicillium glaucum* tiene il primo posto. Tutti gli autori, che si sono occupati dell' argomento, concordano nel supporne la prevalenza. Questo fungo si manifesta con chiazze verdognole, le quali ne rappresentano le colonie sporificanti. Sul frumentone tenuto in locali umidi ed oscuri esso si comporta come un vero flagello: è noto a tutti i contadini il " *verderame del mais* " che spicca sovratutto nell'ilo del granello e che è appunto dovuto agli ifi fruttiferi del *penicillium glaucum*. Il mais che ne viene invaso acquista un leggiero sapore aromatico-amarognolo facile a sfuggire a sensi ottusi, od ovvio a trascurarsi per la sua poco apparente entità.

Muffa diffusissima in natura (forse la più diffusa del nostro clima) essa è in certe derrate alimentari considerata quasi come un pregio: così in molti formaggi.

Presentando essa le favorevoli condizioni *di avere grande facilità e rapidità di sviluppo con poco manifeste alterazioni dell'alimento e di essere quasi trascurata pel preconcetto popolare che si tratti di una muffa innocua od anche utile,* è razionale prenderla in speciale considerazione quando si vuole cercare un rapporto fra le *proprietà tossiche del mais guasto usato come alimento e lo sviluppo di saprofiti che su di esso allignano.*

Già altri intesero a dimostrare con esperienze sugli animali e sull'uomo le speciali proprietà tossiche del mais invaso dal penicillo. Ma tutto lascia credere che il cereale fosse da questi sperimentatori abbandonato alla concorrenza vitale di altri germi. Non si servirono di colture pure, e, dovendo concludere con rigore, non si saprebbe se attribuire maggiore importanza nei fenomeni osservati alla muffa ovvero ai batterî.

In tutti i modi si è sempre solo da essi parlato di *proprietà nocive in genere*. Interessa invece molto più specificare la risposta a questi quesiti:

1° *qual è la natura del veleno?*

2° *qual è l'elemento che la muffa utilizza per formarlo?*

3° *può la muffa che vegeti su altri substrati nutritivi produrre il veleno che produce sul mais?*

Mi proposi di contribuire allo studio di tali questioni praticando ricerche chimiche prima sul mais infestato da culture pure di *penicillium glaucum*, e quindi sugli elementi separati che entrano nella composizione chimica del mais stesso, particolarmente sugli idrati di carbonio, dopo avervi coltivata la stessa muffa.

Riassumo ora brevemente i processi seguiti ed i risultati ottenuti.

a) La muffa, isolata per successivi trasporti in speciali liquidi, dove mantiene (anzi rinforza) le sue proprietà biochimiche, era messa in vasta cultura aerobica su polenta sana sterilizzata.

Ottenuto un rigogliosissimo sviluppo per cui tutta la superficie inquinata si rivestiva ben presto di una densa patina ed atteso che questa patina presentasse un colorito verde-scuro deciso ed uniforme (indizio che la fase vegetativa era terminata), intraprendevo le ricerche chimiche, dividendo il materiale in due parti. Una parte la utilizzavo completamente spoglia del tessuto organizzato dell' ifomicete; l' altra la sottoponevo integralmente all' azione dei solventi.

Da entrambi questi trattamenti ottenni sempre analoghi prodotti eterogenei, così da poter anzitutto arguire che *essi prodotti hanno sviluppo fuori del tessuto organizzato del fungo.*

b) Questi prodotti che ho potuto ottenere coll' estrazione per mezzo dell'etere solforico dalle polente di mais assoggettate all'azione del *penicillium glaucum* li ho riconosciuti per prodotti della *serie aromatica.*

Evaporando dolcemente l'etere e trattando il residuo libero dal grasso con soluzione diluita di cloruro ferrico, si ottiene una intensa colorazione violacea.

Esaurendo con etere grandi quantità di polenta così preparata, evaporando l'etere in presenza d' acqua e decantando l'olio bruno che galleggia, si possono avere nella parte acquosa questi prodotti aromatici, i quali risultano come un miscuglio di *fenoli.* Essi sono solubili in acqua bollente; ma precipitano col raffreddamento.

La soluzione acquosa diventa spiccatamente fluorescente coll'aggiunta di un idrato alcalino od alcalino-terroso.

Questi *fenoli* si possono cristallizzare *(ne tengo preparati alcuni esemplari).*

Essi sono acidi; reagiscono tutti col cloruro ferrico, dando colorazioni che variano fra il verde, bleu e violetto. Danno la rea-

zione del Liebermann. Riscaldati con resorcina ed acido solforico concentrato formano fluorescina.

Pochissimo solubili essi stessi nell'acqua formano colle basi alcaline e terrose dei sali solubilissimi.

Sono composti non azotati.

Sperimentati su culture di b. carbonchioso spiegano ragguardevole potere antisettico.

c) Ho potuto stabilire che l'elemento utilizzato nel mais dal *penicillium glaucum* per formare i menzionati prodotti aromatici è *l'amido.* Essi si possono, infatti, ottenere con culture in terreni nutritivi tutt'affatto differenti dal mais, purchè vi sia presente della sostanza amilacea.

Molti altri idrati di carbonio (destrina, glucosio, saccarosio, zuccheri in generale e molte altre sostanze affini) fermentando sotto l'attività biologica della muffa, riproducono (con maggiore o minore intensità) il fenomeno. *Ed ha luogo in ogni caso una vera trasformazione della serie grassa in serie aromatica.*

Riguardo all'importanza tossica di tali prodotti aromatici, per quanto si può arguire dall'azione di composti di costituzione affine, è verosimile che l'organismo umano debba, sovratutto a lungo andare, risentirne danno. Ma siccome allo stato di purezza furono per ora solo isolati in piccola quantità, non si poterono intraprendere esperienze fisiologiche dirette.

Non pertanto qualche indizio a tale riguardo si potè avere da prove fatte con gli stessi terreni di cultura.

Per eliminare possibilmente i dubbi sull'azione concomitante di sostanze estranee, il terreno di coltura prescelto non fu il mais, ma fu *un liquido zuccherino affatto privo di azoto organico.*

Servì bene allo scopo il liquido Raulin, il quale è una soluzione di saccarosio, d'acido tartarico e di sali minerali, che aiutano molto la nutrizione delle muffe in genere.

Ottenute estese fermentazioni di questo liquido, ho praticate alcune esperienze sull'uomo, assoggettando prima me stesso a ripetute dosi, per assicurarmi della *relativa* innocuità.

A dosi crescenti causò costantemente cefalee, vertigini, disturbi visivi e in qualche caso disfagia.

A questi sintomi si arrestò la somministrazione.

Si deduce pure da questi fatti che se i fenoli, frutto del ricambio materiale del *p. glaucum* che vegeta a contatto di sostanze carboidrato, hanno qualche rapporto coll'intossicazione pellagrosa (per quanto dipende dalla vita della muffa stessa), tale intossicazione potrebbe aversi anche nelle stesse condizioni da altri alimenti carboidrati: e si potrebbero così spiegare i rari casi di pellagra là dove mais non si consuma.

In ogni modo il mais non verrebbe per questo però a perdere la sua importanza come fattore principale pellagrogeno; e ciò per la grande facilità con cui, a differenza di altri cereali, vi si può il *p. glaucum* sviluppare su di esso.

Intorno a queste ricerche farò seguire una pubblicazione più particolareggiata.

Roma, aprile 1893.

Contributo allo studio della costituzione dei composti inorganici;

Nota di A. WERNER e A. MIOLATI.

(*Giunta l'11 luglio 1893*).

In una memoria pubblicata recentemente ([1]) uno di noi ha cercato, partendo da punti di vista nuovi, di spiegare la questione della costituzione di alcuni composti inorganici, come le metallammine, gli idrati, i sali doppi. Lo studio della questione condusse ad ammettere un nuovo concetto numerico, caratteristico per gli atomi, e che fu chiamato *numero di coordinazione.*

Il numero di coordinazione serve per ora a ricondurre le diverse

([1]) A. Werner, Zeitsch. f. anorg. Chemie III, 267.

classi dei composti inorganici complessi, a tipi di combinazione simili, per poter poi, dai rapporti intimi espressi dai medesimi, precisare i principî su cui si potrà fondare una nuova teoria della costituzione di questi composti. Non è impossibile che il numero di coordinazione abbia a compiere, per la teoria della costituzione di una grande classe di composti risultanti dall'unione di più molecole semplici, un ufficio simile a quello che la valenza ha compiuto per lo studio della costituzione dei composti più semplici e specialmente di quelli del carbonio.

Valenza e numero di coordinazione insieme, lasciano dedurre una teoria semplice delle combinazioni inorganiche.

Per poter comprender meglio la parte sperimentale seguente, riassumiamo questa teoria nelle sue linee principali, precisandola e completandola in alcuni punti.

Per numero di coordinazione di un atomo intendiamo il numero che indica quanti altri atomi o gruppi negativi possano essere uniti direttamente al medesimo. A differenza dell'opinione avuta fin quì, si è dovuto ammettere che l'unione di due atomi non dovesse essere necessariamente causata dalla saturazione reciproca di una cosidetta unità di valenza; ma che invece ad un dato atomo, possa essere unito direttamente un numero di altri atomi o gruppi negativi maggiore di quanto comporti la valenza del primo.

L'unione degli atomi nelle molecole considerate parrebbe perciò essere in un certo rapporto indipendente dalla valenza; questo risulterebbe chiaramente dal fatto che atomi, i quali in rapporto alla loro valenza sono saturati, pure hanno ancora la proprietà di formare altre combinazioni, come avviene per il caso seguente.

Un atomo di ferro si combina con tre atomi di cloro dando il cloruro ferrico $FeCl_3$; con ciò sarebbe esaurita secondo la teoria della valenza la possibilità che l'atomo di ferro si unisca ad altri atomi. Il cloruro ferrico invece si combina, come è noto, con cloruro potassico od ammonico, dando i composti $(FeCl_6)K_3$, $(FeCl_6)(NH_4)_3$ ecc.

Noi ammettiamo ora che in questi composti l'unione dei diversi atomi sia causata dal fatto che l'atomo di ferro, anche dopo aver saturato le sue tre valenze, abbia la proprietà di unirsi ad altri tre gruppi negativi. Viene con ciò, in altri termini, ammesso che nei composti accennati tutti i sei atomi di cloro siano uniti direttamente all'atomo di ferro, che vi sia contenuto quindi uu radicale

$FeCl_6$, la cui esistenza sarebbe spiegata dalla proprietà dell'atomo di ferro trivalente di potersi unire direttamente con sei gruppi negativi e troverebbe la sua espressione nel *numero di coordinazione sei* di esso.

Il numero di coordinazione deve esprimere una proprietà degli atomi, la quale permetta di ricondurre le cosidette combinazioni molecolari a veri legami tra atomi determinati. Il concetto della valenza non viene menomamente modificato dal numero di coordinazione. Siccome nel radicale complesso ($FeCl_6$) il ferro è trivalente, mentre i sei atomi di cloro insieme sono esavalenti, così devono esservi necessariamente ancora tre valenze non sature. E queste si manifestano infatti; poichè il radicale ($FeCl_6$) agisce come radicale negativo trivalente, si unisce quindi con tre atomi di potassio, con tre radicali ammonici ecc. Questi gruppi positivi non sarebbero legati in modo che fossero dipendenti da un determinato atomo di cloro, ma la loro unione sarebbe fatta unitamente da tutti gli atomi formanti il radicale ($FeCl_6$). Le azioni singole degli atomi spariscono nell' azione totale del radicale ($FeCl_6$) e si manifestano come la valenza del medesimo.

Questo modo di vedere, si basa sull' ipotesi che nel complesso MX_6 tutti gli X siano direttamente uniti all' atomo del metallo, e si giunse a ciò confrontando certe combinazioni metallo-ammoniacali con determinati sali doppii.

Nei sali delle metallammine si manifesta una proprietà particolare dell'ammoniaca di speciale importanza; essa possiede appunto la proprietà d' addizionarsi a molti composti salini in modo da modificarne profondamente le loro propietà.

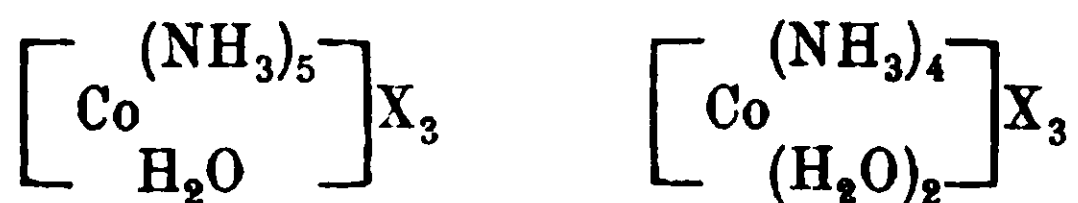
Consideriamo p. es. l'acido cloridrico, il cloruro d' idrogeno; in essa coll'addizione d' una molecola d' ammoniaca NH_3, sparisce da una parte l' idrogeno come radicale individuale, mentre dall' altra l'atomo di cloro modifica la sua funzione ed appare come gruppo negativo d'una base forte.

Azioni analoghe s'osservano nell'unione dell' ammoniaca con un gran numero di sali metallici. La modalità dell'azione è però differente, a seconda che si scelga come punto di partenza i sali metallici o i loro idrati. Partendo dai sali idrati si rileva, ohe la combinazione dei medesimi coli' ammoniaca consiste in una semplice sostituzione dell'acqua con ammoniaca. Noi possiamo negli idrati sostituire successivamente una molecola d'acqua l' una dopo

l'altra con ammoniaca, arrivando così alle combinazioni metallammoniacali. Questo processo di formazione accenna ad un rapporto stretto tra gli idrati ed i sali delle metallammine. Considerando i membri limiti della serie che ne risulta, risalta subito una differenza grande tra le proprietà dei medesimi: negli idrati dei sali metallici abbiamo sali in generale di basi deboli, mentre nei sali delle metallammine sali di basi molto forti.

Questo cambiamento delle proprietà del residuo negativo prodotto dall'ammoniaca risalta pure in modo caratteristico nei membri intermedii, perchè in essi il comportamento dei gruppi negativi di alcuni si collega a quello dei radicali acidi nei sali idrati, mentre altri mostrano il comportamento dei gruppi negativi dei sali delle metallammine.

In questo rapporto sono caratteristici i sali roseo pentamminici e tetramminici studiati da Jörgensen

$$\left[Co \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ H_2O \end{matrix} \right] X_3 \qquad \left[Co \begin{matrix} (NH_3)_4 \\ (H_2O)_2 \end{matrix} \right] X_3$$

Mentre che nei sali lutei $Co(NH_3)_6X_3$ tutti e tre i radicali acidi si comportano come uniti ad una base forte, cioè che per mezzo dell'ammoniaca o dell'idrato sodico non vengono staccati, nei sali pentamminrosei invece, dai medesimi reagenti, ne viene staccato uno, nei tetramminrosei due. L'influenza diversa delle molecole dell'acqua e dell'ammoniaca sulle proprietà dei residui negativi è perciò molto caratteristica; ma ciononostante devesi rilevare una grande analogia nella modalità della loro azione. Questa risulta in modo caratteristico dal cambiamento della funzione dei radicali negativi quando essi entrano nei sali anidri o senza ammoniaca. Il modo più facile per dimostrarlo è di partire dai tipi $\left[M \begin{matrix} (H_2O) \\ (NH_3)_5 \end{matrix} \right] X_3$ e $[M(NH_3)_6]X_3$, di eliminare da questi o la molecola d'acqua o quella d'ammoniaca e di confrontare poi le proprietà dei gruppi negativi prima e dopo l'uscita di esse. Si trova che la presenza della molecola dell'ammoniaca o dell'acqua cambia in modo molto caratteristico le proprietà dei gruppi negativi.

Prendiamo p. es. le combinazioni $[Cr(NH_3)_6]X_3$ e $\left[Cr \begin{matrix} (NH_3)_5 \\ H_2O \end{matrix} \right] X_3$.

Nel primo caso, nei sali luteocromici, tutti e tre i gruppi negativi risultano uniti ad una base forte; nel secondo caso due soli dei gruppi acidi si comportano come uniti ad una base forte, mentre il terzo si comporta come se fosse unito ad una base più debole. Se dai primi composti si elimina una molecola d'ammoniaca e dai secondi la molecola d'acqua, risultano i sali purpurei.

Nei sali purpurei esistono solamente ancora due residui negativi con la funzione che hanno generalmente nei sali ordinari, mentre il terzo ha perduto questa proprietà che prima possedeva. Questo cambiamento prodottosi si può esprimere, nel modo più semplice, così.

Prima dell'uscita della molecola d'acqua, rispettivamente d'ammoniaca anche il terzo residuo acido si comportava come jone, dopo l'uscita non possiede più la proprietà di agire come tale.

Il modo di funzionare differente di alcuni residui negativi in certe combinazioni metallammoniacali è stato osservato già da molto tempo e spiegato ammettendo che quei radicali negativi non agenti come joni, fossero direttamente uniti all'atomo del metallo, mentre quelli, agenti come joni, lo fossero in modo indiretto per mezzo d'una catena di molecole d'ammoniaca.

Questo modo di vedere corrisponde sotto ogni aspetto assai bene ai fatti osservati, però non corrisponde alla nuova teoria della dissociazione elettrolitica, secondo la quale un sale metallico qualunque, in soluzione acquosa, è dissociato nei suoi ioni.

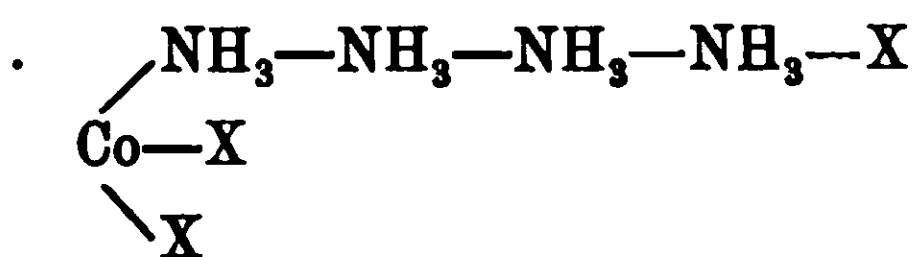
Il confronto svolto tra l'azione dell'ammoniaca e dell'acqua leva questa contraddizione, poichè la jonizzazione in soluzione acquosa è causata da una precedente formazione d' idrato; se quest'ultima non può succedere, allora non avviene nemmeno la dissociazione elettrolitica.

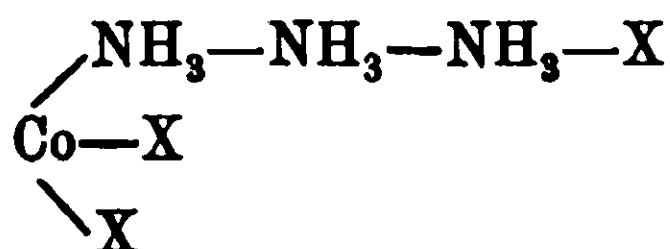
La formazione di idrati e la formazione di composti metallammoniacali sono processi del medesimo ordine; nelle soluzioni acquose devono ammettersi complessi metallacquosi e metallammoniacali che hanno funzione di ione positivo. L' esattezza di tutte queste deduzioni doveva essere dimostrata fisicamente colla determinazione della conducibilità elettrica. Si doveva prima stabilire un confronto tra i sali lutei con sei molecole d'ammoniaca e quelli che da essi si formano con sostituzione parziale delle molecole d' ammoniaca con molecole d'aequa. Il grado di dissociazione dei medesimi, espresso

dalla conducibilità elettrica, non doveva mostrare nessuna differenza essenziale. In secondo luogo erano da studiarsi quelle combinazioni in cui, per l'uscita di molecole d'acqua o d' ammoniaca, uno o più residui negativi, basandosi su reazioni chimiche, non si comportavano più come ioni. Questo fatto doveva dimostrarsi nella conducibilità elettrica in modo evidente.

Una questione di capitale importanza è quella del modo con cui le molecole d'ammoniaca, rispettivamente d'acqua, potevano unire indirettamente il metallo coi residui acidi, questione che è strettamente legata con quella della natura di questi composti.

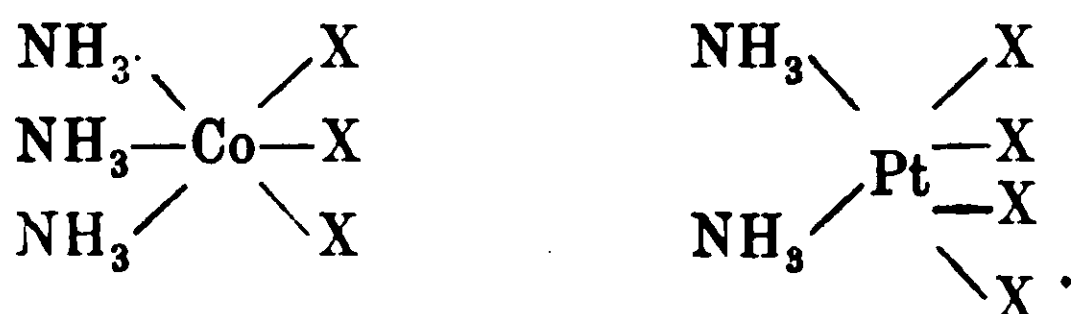
Per mezzo di deduzioni, che quì sarebbe troppo lungo riassumere, Jörgensen arrivò per i sali Prasei, in cui, dei tre residui negativi, uno solo funziona come jone, alla formola

$$Co \begin{cases} NH_3—NH_3—NH_3—NH_3—X \\ X \\ X \end{cases}$$

dalla quale si deduce, per i composti contenenti una molecola di ammoniaca di meno $Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ X_3 \end{matrix}$, la formola

$$Co \begin{cases} NH_3—NH_3—NH_3—X \\ X \\ X \end{cases}$$

Le proprietà chimiche di questi composti però conducevano a non ammettere a nessuno dei residui negativi la proprietà d'agire come ioni, cioè conducevano ad ammettere che tutti e tre i residui acidi fossero direttamente uniti all'atomo del metallo.

In modo analogo a questi composti, che sono derivati da un metallo trivalente p. es. $Co \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}$, $Jr \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ Cl_3 \end{matrix}$, si comportano le due combinazioni isomere $Pt \begin{matrix} (NH_3)_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$, derivanti dal platino trivalente, e le altre due $Pt \begin{matrix} (NH_3)_3 \\ Cl_4 \end{matrix}$, derivanti dal platino tetravalente.

Per questi derivati si doveva poter decidere coi metodi fisici la questione della loro formola; questi composti non dovevano essere elettroliti quando la formola proposta era esatta, non dovevano essere cioè dissociati in soluzione acquosa.

Se questo potevasi dimostrare, non potevano allora le molecole d'ammoniaca essere collegate secondo il modo ammesso dalle teorie di Blomstrand, Cleve, Jörgensen; esse dovevano, poichè tutti i radicali negativi sono quì uniti direttamente all' atomo del metallo, essere unite pure direttamente all'atomo metallico stesso a seconda degli schemi seguenti :

Ma con ciò era pure dimostrata l'attitudine che hanno gli atomi metallici a formare legami indipendenti dalle cosidette valenze, creando così un fondamento all' ipotesi della formazione di composti la cui esistenza non può essere chiarita, che dal cosidetto numero di coordinazione.

Risultando, colla sostituzione d'una molecola d'ammoniaca con un radicale acido, dai composti testè considerati (in cui cioè nessun radicale acido agisce come ione) radicali complessi con proprietà negative, si veniva pure a stabilire per questi ultimi, la loro costituzione. Questi radicali acidi complessi, alla loro volta, non avvenendo processi secondari, devono fungere da ioni unici, la qual cosa può essere dimostrata di nuovo colla conducibilità elettrica.

La teoria, succintamente accennata in questa memoria, è stata rafforzata dall'esame sperimentale. Nel medesimo tempo, potemmo inoltre raccogliere fatti, che potrebbero chiarire alquanto il processo della dissociazione elettrica in soluzione acquosa.

Parte sperimentale.

Il metodo di ricerca è quello di Kohlrausch, adoperando la disposizione proposta da Ostwald. La temperatura è di 25°. Le conducibilità date più sotto, non sono come comunemente avviene,

riferite a quantità equivalenti, ma si ricercarono soluzioni le quali in un certo numero di litri contenevano il *peso molecolare* del composto. Questo modo di ricerca offre il vantaggio di poter dedurre senz' altro dalla conducibilità elettrica molecolare il numero dei ioni in cui il composto è scisso in soluzione.

I valori dati di μ_1 e μ_2 sono stati ottenuti in generale da soluzioni della stessa sostanza proveniente da preparazioni diverse.

I. *Sulla funzione dell' ammoniaca e dell' acqua nei composti metallammoniacali.*

Nei sali lutei $[M(NH_3)_6]X_3$ i tre residui acidi devono la proprietà di poter agire come ioni alle molecole d'ammoniaca. Dalle ricerche di Jörgensen risulta che colla sostituzione dell'acqua all'ammoniaca questa proprietà non subisce alcun cambiamento essenziale, sebbene si noti una modificazione graduale, causata dal carattere elettrochimico delle molecole NH_3 ed H_2O. Era da aspettarsi che questi rapporti si rispecchiassero anche nella conducibilità elettrica molecolare. Questo avviene difatto, come risulta dalle determinazioni seguenti dei sali lutei, rosei e tetramminrosei cobaltici.

Bromuro di luteocobalto $[Co(NH_3)_6]Br_3$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	341,2	346,4	343,8
250	373,2	382,9	378,0
500	395,1	408,4	401,6
1000	426,4	427,4	426,9
2000	438,1	446,3	442,2

Bromuro di roseocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\(H_2O)\end{matrix}\right]Br_3$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	—	333,6	333,6
250	368,2	362,6	365,4
500	393,8	386,9	390,3
1000	415,1	410,7	412,9
2000	437,6	435,2	436,4

Bromuro di tetramminroseocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Br_3$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	326,0	325,0	325,5
250	356,5	353,0	354,8
500	381,5	378,1	379,8
1000	400,3	398,7	399,5
2000	417,4	417,4	417,4

Da questi risultati si rileva facilmente che le conducibilità molecolari dei tre sali sono dello stesso ordine di grandezza, e che inoltre colla successiva sostituzione di una molecola d'ammoniaca con una molecola d'acqua diminuisce leggermente ogni volta la conducibilità, la qual cosa trova la sua spiegazione nell'indebolimento del carattere positivo del radicale metallammoniacale.

Tanto chimicamente, quanto fisicamente si arriva al medesimo risultato.

II. *Sul cambiamento di funzione dei radicali negativi nei composti metallammoniacali.*

Era interessante dal punto di vista della teoria della dissociazione, intraprendere lo studio fisico di quei composti in cui, basandosi su reazioni chimiche, solamente una parte dei radicali negativi si comportano come ioni, in quanto che, secondo questa teoria, l'attitudine a reagire dipende dal grado della dissociazione.

Più sotto è riferita la conducibilità molecolare di due composti, di cui l'uno il bromuro di bromopurpureocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\Br\end{matrix}\right]Br_2$ può venir considerato come derivante dal luteobromuro per la perdita d'una molecola d'ammoniaca oppure formatosi dal bromuro di roseocobalto per l'eliminazione della molecola d'acqua. Praticamente viene preparato difatto secondo l'ultimo modo, p. es. scaldando il roseobromuro finchè si è eliminata la molecola d'acqua.

Bromuro di bromopurpureocobalto $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ Br\end{smallmatrix}\right]Br_2$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	229,8	231,1	230,5
500	244,7	244,7	244,7
1000	257,6	257,6	257,6
2000	266,5	269,7	268,1

Il secondo composto studiato è il bromuro di xantocobalto $\left[Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_5\\ NO_2\end{smallmatrix}\right]Br_2$, il quale non è stato ancora descritto: esso venne preparato dal ioduro per ripetute precipitazioni delle sue soluzioni acquose con acido bromidrico concentrato.

Determinazione di cobalto :

Sostanza adoperata = 0,3542 gr. Co trovato = 16,74 %
$CoSO_4$ trovato = 0,1558 „ Co calcolato= 16,84 %

Esso si presenta sotto forma di piccoli cristalli , probabilmente regolari, di colore giallo ambra, e abbastanza facilmente solubile nell'acqua fredda. Il bromuro di xantocobalto può considerarsi come derivato dal predetto bromuro di bromoporpureocobalto , quando l'atomo di bromo non agente da ione, venga sostituito dal gruppo nitro.

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	205,6	206	205,8
500	223,5	225,8	224,6
1000	234,9	238,7	236,8
2000	246,5	247,7	247,1

La conducibilità elettrica molecolare di questi due sali confrontata con quella dei sali lutei pentamminrosei, dimostra come venga profondamente modificata questa costante fisica coll'uscita di una

molecola d' ammoniaca o di quella d' acqua. Per facilitare il confronto riassumiamo i risultati nello specchietto seguente :

v	Sale luteo	Sale roseo	Sale bromopurpureo	Sale xantieo
250	378,0	365,4	230,5	205,8
500	401,6	390,3	244,7	224,6
1000	426,9	412,9	257,6	236.8
2000	442,2	436,4	268,7	247,1

La conducibilità diminuisce in seguito alla suddetta eliminazione, nelle prime diluizioni di circa 100 unità, e questa differenza aumenta ancora di più per le diluizioni più forti. Approssimativamente si può dire che la conducibilità elettrica molecolare collo sparire di uno dei tre ioni negativi è diminuita di $^1/_3$ del suo valore totale. La conseguenza tratta dai fatti chimici, che i residui negativi uniti direttamente all' atomo di metallo non funzionino da ioni, viene confermata pienamente dalle nostre esperienze. Nella differenza tra la conducibilità elettrica del bromuro di bromoporpureocobalto e di xantocobalto si rende evidente l'influenza della natura del residuo acido unito direttamente al metallo sulla dissociazione di quelli che lo sono indirettamente. Sarà certamente interessante lo studio particolareggiato di questa relazione ; la qualcosa ci riserbiamo di fare più tardi.

A noi parve avere qualche interesse lo studio di un sale porpureo in cui una parte dell'ammoniaca fosse sostituita dall'acqua.

Noi abbiamo scelto il bromuro di bromotetramminporpureocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\H_2O\\Br\end{matrix}\right]Br_2$. Questo composto si ottiene facilmente scomponendo il bromuro di carbonatotetrammincobalto $\left[Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Br$ con acido bromidrico diluito.

Sciogliendo il bromuro di bromotetramminporpureocobalto nell' acqua si ottiene dapprima una soluzione perfettamente violetta, il colore però cambia rapidamente trasformandosi in fine in rosa.

Nella determinazione della conducibilità elettrica ci venne fatto d' osservare un fatto strano. La conducibilità elettrica molecolare cambia rapidamente col tempo, aumentando dapprima per diven-

tare, dopo un determinato intervallo di tempo, costante. Il valore minimo che ci fu possibile d'osservare fu di

$$v = 125 \qquad \mu = 282{,}3$$

Questo valore è molto maggiore di quello osservato per il bromuro di bromoporpureocobalto; però si può conchiudere dall'aumento straordinariamente rapido deila conducibilità elettrica, che potendo determinare la resistenza delle soluzioni in un tempo praticamente impossibile, si giungerebbe ad un valore corrispondente a quello ottenuto per il sale bromopurpureo.

Dopo circa $^1/_2$-$^3/_4$ d' ora che la soluzione stava nel termostato essa aveva assunto una colorazione rosa e la conducibilità era divenuta costante.

I valori osservati furono i seguenti :

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	320,0	320,8	320,4
250	350,3	348,4	349,4
500	375,3	379,2	377,3
1000	394,6	396,2	395,4
2000	412,5	414,7	413,6

La natura del cambiamento subìto dal sale tetramminporpureo, manifestatosi con la modificazione del colore della sua soluzione e coll'aumento della conducibilità elettrica molecolare, divien chiara quando si confrontano i valori finali sopra riferiti con quelli ottenuti per il bromuro di tetramminroseocobalto. Per facilitare questo confronto riuniamo questi valori nello specchietto seguente :

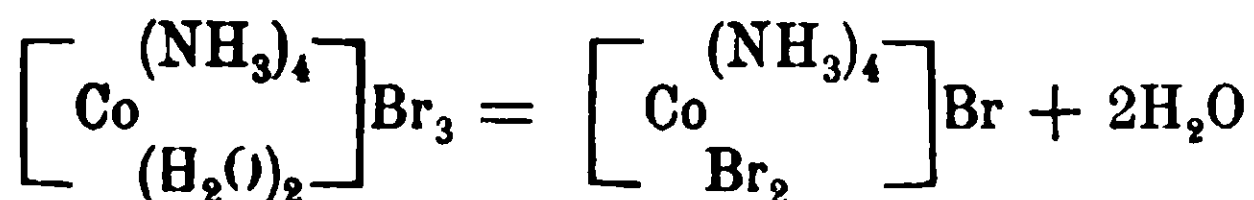
v	Bromuro di tetramminporpureo	Bromuro di tetramminroseo
125	320,4	325,5
250	349,4	354,8
500	377,3	379,8
1000	395,4	399,5
2000	413,6	417,4

Come si può facilmente rilevare da questi dati, la loro differenza

non è maggiore di quella che si potrebbe aspettare per una sostanza proveniente da diverse preparazioni. L'aumento rapido della conducibilità elettrica molecolare è causato dalla ionizzazione del residuo acido che prima non funzionava da ione. Questa ionizzazione è resa possibile dall'entrata dell'acqua nel radicale porpureo, il quale viene così trasformato nel radicale roseo.

Il processo che si manifesta con questo aumento della conducibilità si riduce quindi allo spostamento, per mezzo dell'acqua, del residuo acido, che prima non aveva funzioni ioniche. Questo fatto serve anche d'appoggio all'ipotesi, che la ionizzazione delle parti componenti un sale è preceduta dalla idratazione del medesimo. Poichè la trasformazione del sale purpureo nel roseo, caratterizzata dall'entrata dell'acqua nel radicale del primo, è un processo perfettamente analogo a quello che noi osserviamo sciogliendo un sale anidro nell'acqua, cioè un'idratazione. Un processo di ionizzazione analogo venne pure da noi osservato studiando il bromuro di bromopraseocobalto.

Il bromuro di bromopraseocobalto venne preparato seguendo un metodo simile a quello con cui si ottengono i sali porpurei dai sali rosei. Noi siamo partiti dal bromuro di tetramminroseocobalto, questo venne trattato con acido bromidrico concentrato e scaldato all'ebollizione finchè il precipitato non era divenuto perfettamente verde. Il processo di formazione è il seguente:

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Br_3 = \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right]Br + 2H_2O$$

Quando si scioglie il bromuro di bromopraseocobalto nell'acqua, la soluzione è dapprima verde-chiara, essa si scolora poi gradatamente per diventare infine rosa. Mano mano che avviene questo cambiamento di colore si osserva un aumento rapidissimo della conducibilità, come si può rilevare dalla seguente serie d'osservazioni [1].

[1] Questa serie d'osservazioni non è assolutamente esatta, solamente relativa. La soluzione rimase, nel tempo intermedio alle osservazioni, nel termostato sotto l'influenza della corrente alternata.

Diluizione 500 litri :

Misurato subito dopo sciolto completamente il sale	μ = 190,6
5 minuti dopo la prima determinazione	288,0
10 " " " " "	825,5
15 " " " " "	340,7
20 " " " " "	347,8
40 " " " " "	363,5

Siccome il bromuro di bromopraseocobalto si scioglie nell'acqua molto lentamente, così già il primo valore osservato differisce notevolmente da quello teoretico. Per avere un concetto esatto della grandezza di quest' ultimo, abbiamo determinato la conducibilità del bromuro di carbonatotetrammincobalto $\left[Co\begin{matrix}CO_3\\(NH_3)_4\end{matrix}\right]Br$, il quale in soluzione acquosa è stabile anche per molto tempo. Per il medesimo abbiamo ottenuto i risultati seguenti :

Bromuro di carbonatotetrammincobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\CO_3\end{matrix}\right]Br$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	98,15	99,01	98,58
250	100,9	101,7	101,3
500	103,4	103,6	103,5
1000	106,2	105,8	106,0
2000	111,5	112,1	111,8

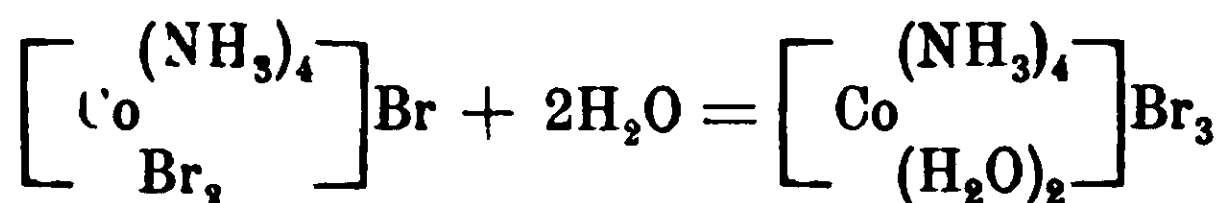
Il primo valore osservato nel sale praseo è già molto maggiore di quello che teoricamente si dovrebbe aspettare, invece di trovare poco più di 100, fu trovato 190,6. D' altra parte però è ancora molto lontano da quello trovato quando nel caso in cui sono presenti due ioni negativi; così p. es. per il bromuro porpureo fu trovato 244,7. Il valore osservato è compreso dunque tra i due.

Importante era anche in questo caso di determinare la conducibilità dello stato finale.

I valori osservati sono i seguenti:

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
500	379,0	380,2	379,6
1000	401,6	403,9	402,7
2000	416,8	415,0	415,9

Lo stato finale è anche quì raggiunto colla ionizzazione completa di tutti e tre i radicali negativi, ciò che chimicamente esprime la trasformazione completa dei sali prasei nei tetramminrosei.

$$\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\Br_2\end{matrix}\right]Br + 2H_2O = \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(H_2O)_2\end{matrix}\right]Br_3$$

Per confronto diamo quì sotto i valori, della conducibilità elettrica molecolare, osservati alla medesima diluizione per il bromuro di tetramminroseo e per lo stato finale dei bromuri di tetramminporpureo e di praseocobalto.

	Bromuro di tetramminroseo	Bromuro di tetramminporpureo	Bromuro praseo
500	379,8	377,3	379,6
1000	399,5	395,4	402,7
2000	417,4	413,6	415,9

I valori concordano completamente tra loro, la qual cosa serve di buon fondamento alla legge che „ la prima condizione per la ionizzazione delle parti dei sali metallici è la formazione degli idrati „.

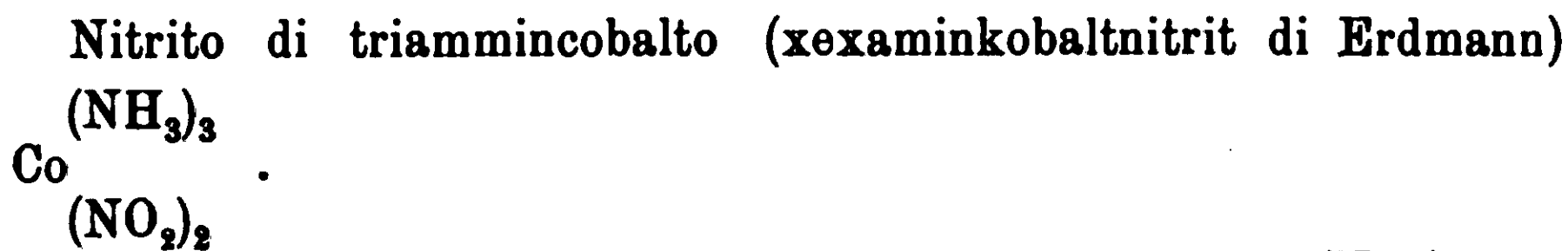
Onde rafforzare ancora più questa legge e per appoggiare con dati sperimentali sicuri le formolo di costituzione proposte più sopra per i sali metallammoniacali si fece entrare nel cerchio delle nostre ricerche anche quei composti in cui, secondo la teoria sviluppata precedentemente, tutti i residui acidi sono uniti direttamente all'atomo metallico; cioè quei composti in cui nessun residuo negativo ha più la proprietà di funzionare come ione.

III. *Sui sali metallici non conduttori.*

Vennero studiati i composti seguenti :

Nitrito di triammincobalto (xexaminkobaltnitrit di Erdmann) $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_2\end{matrix}$.

Cloruro di platosammina e di platosemidiammina $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_2\end{matrix}$.

Cloruro di platiniammina e di platinisemidiammina $Pt\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl_4\end{matrix}$.

Il *nitrito di triammincobalto* $Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\(NO_2)_3\end{matrix}$ venne preparato seguendo il metodo di Erdmann e cristallizza in prismi giallo-bruni bene sviluppati.

Una determinazione di cobalto diede il risultato seguente :

Sostanza adoperata	: 0,1669	Co trovato	: 23,82 %
$CoSO_4$ ottenuto	: 0,1045	Co calcolato	: 23,76 %

Per la conducibilità elettrica molecolare si ebbe :

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	6,68	6,73	6,71
500	7,43	7,43	7,43

Questi dati confermano in modo sorprendente le conclusioni, dedotte dal comportamento chimico del nitrito di triammincobalto, in rapporto alla sua costituzione.

Per avere un concetto del potere conduttore del residuo dell'acido nitroso (oppure del gruppo nitro) [1] abbiamo determinato la conducibilità del nitrito di luteocobalto e di xantocobalto. Si prepararono a tal uopo i detti sali digerendo a temperatura ordinaria, per un certo tempo, i bromuri corrispondenti con nitrito d'argento.

[1] Non potemmo trovare determinazioni sulla conducibilità elettrica di nitriti.

Nitrito di luteocobalto $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$.

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
125	323,3	324,6	324,0
250	368,6	369,0	368,8
500	390,5	392,9	391,7
1000	420,8	423,0	421,9
2000	437,0	443,2	440,1

Nitrito di xantocobalto $\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5\\ NO_2\end{matrix}\right](NO_2)_2$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	205,3	207,0	206,1
500	224,7	225,5	225,1
1000	233,5	235,3	234,4
2000	242,2	243,4	242,8

I nitriti conducono l' elettricità su per giù come i bromuri; la conducibilità di questi ultimi è solamente di poco superiore a quella dei primi.

La conducibilità piccolissima del nitrito di triammincobalto non può esser causata da altro che dal diretto legame dei tre gruppi nitro con l'atomo metallico e così è portata una prova concludente per la costituzione per esso proposta e per l'ipotesi che il residuo acido unito direttamente all'atomo metallico non agisce come ione, ma forma radicale coll'atomo metallico stesso.

Nella memoria di uno di noi, accennata in principio di questo lavoro, contrariamente al modo di vedere che ammette per i sali della platosemidiammina la formola $Pt\begin{matrix}\diagup NH_3—NH_3—X\\ \diagdown X\end{matrix}$ con un residuo negativo ionico, e per i sali della platosammina la formola $Pt\begin{matrix}\diagup NH_3—X\\ \diagdown NH_3—X\end{matrix}$ con ambedue i residui acidi ioni, si propose per ambedue le serie di composti, la formola $Pt\begin{matrix}\diagup NH_3\\ —NH_3\\ —X\\ \diagdown X\end{matrix}$ con nessun re-

siduo negativo ionizzabile; la loro isomeria fu considerata come geometrica.

La determinazione della conducibilità elettrica doveva risolvere la questione.

Cloruro di platosemidiammina

Per poter lavorare rapidamente, si dovette esperimentare in una diluizione di 1000 litri. Si sciolse rapidamente la sostanza, si fece subito dopo la determinazione e s' ottenne per

$$v = 1000 \qquad \mu = 1,17$$

Il cloruro di platosemidiammina non conduce affatto l'elettricità, io corrispondenza alla formola proposta.

Analogamente a quanto avviene nel bromuro di tetramminporpureocobalto e di bromopraseocobalto, l' acqua produce anche quì col tempo una ionizzazione, come risulta dalle osservazioni seguenti:

2	minuti	dopo	la	prima	determinazione	$\mu =$ 1,81
4	»	»	»	»	»	2,41
10	»	»	»	»	»	2,61
15	»	»	»	»	»	4,33
30	»	»	»	»	»	11,03
180	»	»	»	»	»	21,87

Il valore ultimo non aumenta più sensibilmente lasciando la soluzione per un tempo maggiore nel termostato, esso non raggiunge, come si vede, nemmeno lontanamente il valore che si avrebbe colla ionizzazione completa d' un atomo di cloro; la tendenza del platino quindi ad idratarsi, unita alla forza ionizzatrice dell'acqua supera solamente in parte la forza che unisce il platino al cloro. Pare che si formi uno stato d' equilibrio dipendente dalla massa dell' acqua, poichè evaporando le soluzioni si ottiene di nuovo la sostanza primitiva.

La ricerca del cloruro di platosammina ci offerse qualche difficoltà, percui i risultati non furono tanto soddisfacenti come quelli ottenuti per il cloruro di platosemidiammina. La sostanza è così difficilmente solubile nell'acqua, che non si poteva averla in solu-

zione se non col riscaldamento prolungato a circa 70-80°. Perciò non fu possibile determinare il valore primitivo. Anche quì si forma uno stato d'equilibrio che conduce quasi allo stesso valore per la conducibilità come per la platosemidiammina.

Cloruro di platosammina $\frac{Cl}{NH_3}\!>\!Pt\!<\!\frac{NH_3}{Cl}$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
500	22,61	—	22,61
1000	22,68	22,16	22,42

Questi valori, malgrado la loro grandezza, causata dalla prolungata azione dell'acqua onde potere sciogliere il cloruro di platosammina, concordano ancora bene colla formola proposta; in nessun modo però si può ammettere che i due atomi di cloro di questo composto siano in soluzione acquosa allo stato di ione, come si dovrebbe aspettare dalla formola di Cleve e di Jörgensen.

Per determinare il valore, che in questo caso, approssimativamente avrebbe la conducibilità, abbiamo studiato il cloruro di platodiammina, il quale, secondo la teoria, ha due atomi di cloro ionizzabili.

Cloruro di platodiammina $Pt(NH_3)_4Cl_2$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
500	249,9	245,2	247,6
1000	261,0	260,6	260,8
2000	269,5	264,9	267,2

Questi valori sono circa dieci volte più grandi di quelli avuti per il cloruro di platosammina. Che la cosa sia precisamente come si disse sopra, cioè che il valore troppo alto ottenuto, sia una conseguenza dell'azione prolungata dell'acqua sul sale da sciogliersi, viene confermato dalla conducibilità del cloruro di platiniammina il quale si forma dal cloruro di platosammina per l'addizione di due atomi di cloro.

Il cloruro di platiniammina ha, secondo Cleve-Jörgensen la formola $\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\!\!>\!Pt\!<\!\!\begin{matrix}NH_3-Cl\\NH_3-Cl\end{matrix}$ con due atomi di cloro ionizzabili; secondo il nostro modo di vedere invece ha la formola $Pt\begin{matrix}Cl_4\\(NH_3)_2\end{matrix}$, in cui nessun atomo di cloro si comporta come ione. In modo corrispondente a questa formola, si comporta difatto questo corpo rispetto alla conducibilità elettrica. Sciolto rapidamente nell'acqua e determinata subito la resistenza della soluzione, s'ottenne per una diluizione di 1000 litri un valore di $\mu = 3,52$.

Il cloruro di platiniammina non è un elettrolite, esso non contiene nessun atomo di cloro che abbia proprietà ioniche: il cloruro di platosammina da cui deriva avrà pure per conseguenza nessun cloro ionizzabile.

Anche per le soluzioni di questo sale, s'osservò col tempo un notevole aumento della conducibilità.

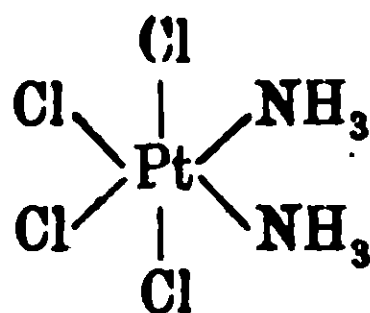
Cloruro di platiniammina $\begin{matrix} & NH_3 & \\ Cl\diagdown & | & \diagup Cl \\ & Pt & \\ Cl\diagup & | & \diagdown Cl \\ & NH_3 & \end{matrix}$

Diluizione = 1000 litri :

		$\mu =$
Prima determinazione		3,52
Dopo	1 minuto	4,43
„	4 minuti	8,17
„	7 „	11,95
„	10 „	14,92
„	15 „	20,15
„	20 „	23,88
„	60 „	33,40

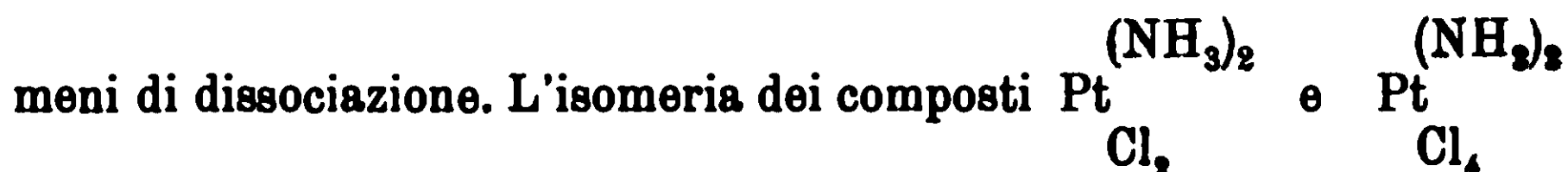
Anche quì tende a formarsi uno stato d'equilibrio, dipendente dall'acqua.

In modo completamente analogo si comporta anche il cloruro di platinisemidiammina, come viene dimostrato dalle seguenti determinazioni.

Cloruro di platinisemidiammina $Cl_2Pt(NH_3)_2Cl_2$ (Cl, Cl, Cl, Cl, NH_3, NH_3 coordinati al Pt)

Diluizione = 1000 litri.

1ª Soluzione.	Prima determinazione	$\mu =$ 6,99
	Dopo 2 minuti	9,02
	„ 4 „	11,04
	„ 7 „	14,62
	„ 10 „	16,63
	„ 15 „	20,52

2ª Soluzione	*v*	μ
	1000	3,08 (1)
	2000	7,94 (1)

Colla determinazione della conducibilità molecolare dei suddetti composti trattati, vengono confermate le vedute sviluppate precedentemente sulla costituzione dei composti metallammoniacali e sui fenomeni di dissociazione. L'isomeria dei composti $Pt^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$ e $Pt^{(NH_3)_2}_{Cl_4}$ molto probabilmente quindi è stereoisomerica.

IV. *Sulla conducibilità di alcuni sali complessi contenenti ammoniaca.*

In principio di questa memoria venne accennato che tra i sali delle metallammine e i cosidetti sali doppii esiste una serie di sali

(1) In quest' occasione abbiamo fatto la seguente osservazione. Trovammo che lo stato d'equilibrio viene raggiunto molto prima quando la soluzione si trovi sotto l'influenza della corrente alternata, che quando stia solamente nel termostato a 25°.

I valori seguenti sono quelli ottenuti. La diluizione era di 1000 litri, le osservazioni vennero fatte sulla 1ª soluzione.

Dopo 10 minuti sotto l'azione della corrente alternata	$\mu =$ 16,63
„ 15 „ „ „ „ „ „	$\mu =$ 20,52
Dopo 1 ora che si trovava nel termostato	$\mu =$ 4,90
„ 24 ore „ „ „ „	$\mu =$ 27,24

che permettono di passare gradualmente dagli uni agli altri. Questi composti intermedi possono essere rappresentati dalle seguenti formolo, in cui i radicali X o R che si trovano fuori della parentesi hanno la proprietà di agire come ioni.

$$\left[\overset{III}{M}(NH_3)_6\right]X_3 \qquad \left[\overset{IV}{M}(NH_3)_6\right]X_4$$

$$\left[M\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right]X_2 \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_5\\X\end{matrix}\right]X_3 \qquad \left[\overset{II}{M}(NH_3)_4\right]X_2$$

$$\left[M\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right]X \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}\right]X_2 \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X\end{matrix}\right[X$$

$$\left[M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right] \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_3\\X_3\end{matrix}\right]X \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_2\end{matrix}\right]$$

$$\left[M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right]R \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)_2\\X_4\end{matrix}\right] \qquad \left[M\begin{matrix}NH_3\\X_3\end{matrix}\right]R$$

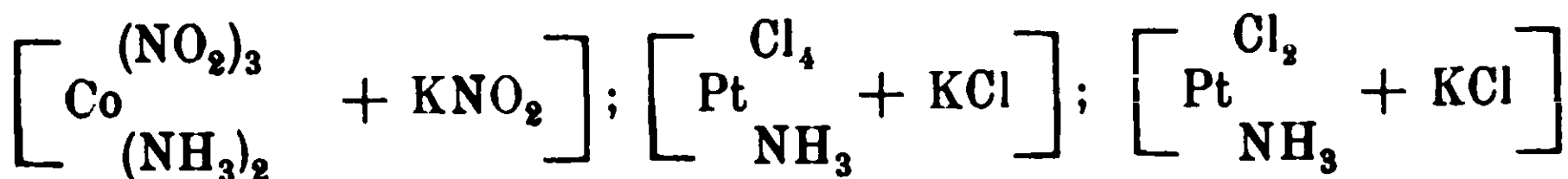
$$\left[M\begin{matrix}(NH_3)\\X_5\end{matrix}\right]R_2 \qquad \left[M\begin{matrix}(NH_3)\\X_5\end{matrix}\right]R$$

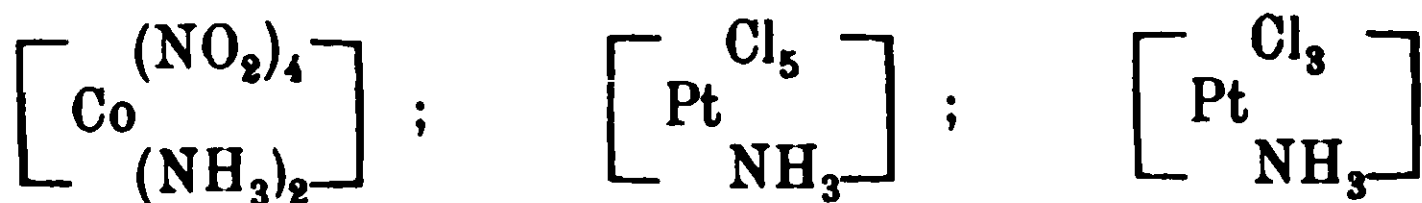
$$[MX_6]R_3 \qquad [MX_6]R_2 \qquad [MX_4]R_2$$

Composti come

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K \quad ; \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right]K \quad ; \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right]K$$

sono stati considerati fin ora come sali doppii

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_3\\(NH_3)_2\end{matrix} + KNO_2\right] ; \left[Pt\begin{matrix}Cl_4\\NH_3\end{matrix} + KCl\right] ; \left[Pt\begin{matrix}Cl_2\\NH_3\end{matrix} + KCl\right]$$

mentre col nostro modo di vedere conterrebbero i radicali complessi

$$\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right] \quad ; \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right] \quad ; \quad \left[Pt\begin{matrix}Cl_3\\NH_3\end{matrix}\right]$$

la cui esistenza sarebbe resa possibile dal numero di coordinazione degli atomi metallici.

Ci sembrò quindi importante di studiare anche queste sostanze.

Per il sale di Erdmann $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_4\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K$ abbiamo ottenuto i risultati seguenti:

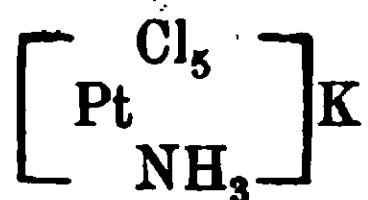
v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	92,77	92,66	92,71
500	96,98	96,98	96,98
1000	99,00	99,57	99,29
2000	105,9	104,5	105,2

Per il sale di Cossa derivante dal platino bivalente $\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]K$ osservammo le seguenti conducibilità:

125	96,36	96,88	96,62
250	101,5	101,1	101,3
500	103,1	103,5	103,3
1000	106,5	107,1	106,8
2000	110,7	111,7	111,2

I valori osservati per questi sali concordano completamente con quelli di sali le cui molecole si scindono in un ione negativo ed in uno positivo.

Il secondo sale di Cossa $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\NH_3\end{matrix}\right]K$ invece, a causa di qualche azione secondaria, si comportò alquanto diversamente.

Misurando la resistenza di una soluzione, che conteneva il peso molecolare in 125 litri, subito dopo compiuta la soluzione del sale, si ottenne un valore della conducibilità di $\mu = 108,5$, quasi concordante quindi con quelli osservati per i sali precedenti. Col tempo però aumenta anche per questo sale la conducibilità, come risalta dalla seguente serie d'osservazioni.

$\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\ \\NH_3\end{matrix}\right]K$ $v = 125$ litri

Misurato dopo la completa soluzione del sale	$\mu = 108{,}5$
1 minuto dopo la prima determinazione	114,4
5 minuti " " " "	130,7
10 " " " " "	141,6
20 " " " " "	175,8
30 " " " " "	190,4
360 " " " " "	211,8

Come si vede facilmente la prima azione dell'acqua è quella di dissociare il sale nei due ioni $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\ \\NH_3\end{matrix}\right]$ e K; l'aumento della conducibilità sarà dovuto ad una determinata scomposizione del radicale complesso $\left[Pt\begin{matrix}Cl_5\\ \\NH_3\end{matrix}\right]$; solamente le osservazioni che abbiamo finora, non permettono di determinare in che modo avvenga questa scomposizione.

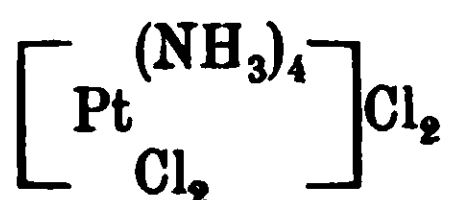
Per completare il nostro studio, abbiamo determinata la conducibilità elettrica di alcuni altri sali.

1° *Cloruro della base di Drechsel* $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.—In questo composto, secondo la teoria, tutti e quattro gli atomi di cloro devono essere facilmente ionizzabili, ciò che venne pienamente confermato dall'osservazione.

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	—	432,5	432,5
500	481,4	486,4	483,9
1000	522,1	523,8	522,9
2000	553,2	553,8	553,5

2° *Cloruro di platinidiammina* $[Cl_2Pt(NH_3)_4]Cl_2$. — Questo sale dovrebbe avere, secondo la teoria, solamente due atomi di cloro

ionizzabili; anche in questo caso, la conducibilità è perfettamente d'accordo.

$$\left[Pt\begin{matrix}(NH_3)_4\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2$$

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
1000	226,3	231,4	228,9
2000	238,5	242,8	240,6

3° *Cloroplatinito potassico* K_2PtCl_4

v	μ_1	μ_2	μ *(Media)*
250	251,6	251,6	251,6
500	260,8	260,0	260,4
1000	268,0	267,2	267,6
2000	279,3	279,3	279,3

Questi valori concordano con quelli che erano d'aspettarsi ammettendo una scomposizione negli ioni $PtCl_4$ e K_2. Il cloroplatinato potassico si comporta, secondo le misure di P. Walden (Zeitsch. f. physik. Chemie 2, 76) in modo perfettamente analogo, come viene dimostrato dai valori seguenti:

v	μ
256	245,4
512	251,4
1024	256,8

Dalla buona concordanza, generalmente osservata, tra i risultati sperimentali ottenuti con quelli che si dedussero teoreticamente, possiamo concludere che la teoria della costituzione dei composti inorganici complessi (idrati, composti metallammoniacali, sali doppi) che si deduce dall'ipotesi dei numeri di coordinazione, non è affatto priva di fondamento.

Malgrado la nostra lontananza, noi continueremo lo studio che abbiamo comunemente intrapreso e speriamo di poter portar presto un nuovo contributo sperimentale, onde chiarire le questioni più importanti per la nostra teoria.

Non possiamo chiudere questa prima memoria senza rendere

pubblici ringraziamenti ai signori Professori Cossa, Hantzsch e Lunge che misero a nostra disposizione preparati in parte preziosissimi. Le ricerche sperimentali furono eseguite nel laboratorio di chimica generale della scuola politecnica federale.

Zurigo-Roma, luglio 1893.

Azione dell' acido nitroso sull' anetolo;

memoria di GIOVANNI BOERIS.

(*Giunta il 15 luglio 1893*).

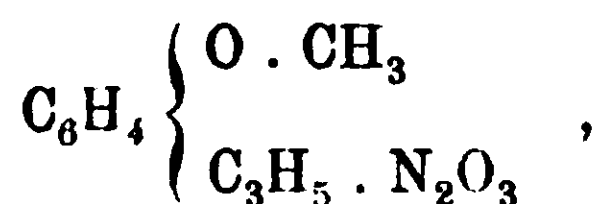
In seguito agli studi fatti dal chiarissimo signor Dott. Angelo Angeli, assistente presso questo laboratorio, sull' azione dell' acido nitroso sopra i composti aromatici della formola:

$$R . CH = CH . CH_3$$

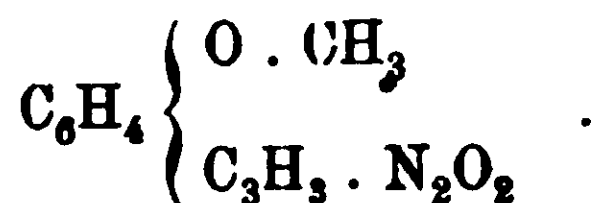
e specialmente sull'isosafrolo, ho intrapreso, dietro suo invito, una ricerca sul comportamento dell'anetolo coll'acido nitroso allo scopo di determinare se questo corpo avesse un comportamento corrispondente a quello delle sostanze ad esso analoghe.

Tale argomento presentava un certo interesse, perchè, come si vedrà da quanto sto esponendo in questa memoria, la costituzione dei perossidi, che si formano in queste reazioni, e le loro trasformazioni, riguardano da vicino la questione dell' isomeria delle diossime.

Primo a studiare il modo di comportarsi dell' anetolo rispetto all'acido nitroso, fu Toennies [1], che ottenne un nitrosito,

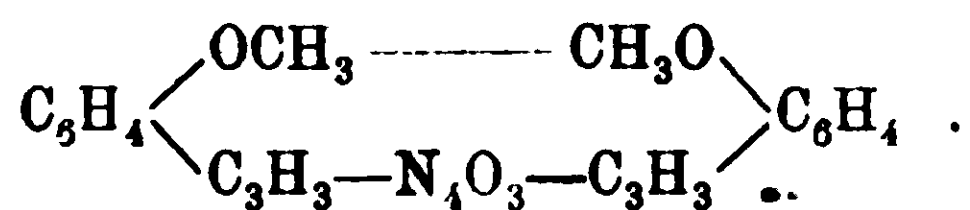
$$C_6H_4 \begin{cases} O . CH_3 \\ C_3H_5 . N_2O_3 \end{cases},$$

[1] Berl. Berichte XIII, 1845.

e il corrispondente derivato anidridico,

$$C_6H_4\begin{cases} O\,.\,CH_3 \\ C_3H_3\,.\,N_2O_2 \end{cases}.$$

Ma, per quel che riguarda il secondo di questi, esso non riuscì a chiarirne la costituzione e gli attribuì una formola che non si può accettare, perchè non dà in alcun modo ragione del contegno chimico del composto che dovrebbe rappresentare.

Poichè il derivato anidridico del nitrosito d'anetolo dà prodotti del tutto analoghi a quelli del perossido d'isosafrolo e d'isoapiolo, si ottiene mediante lo stesso processo per il quale questi si formano e, perciò, deve esso pure essere considerato come il perossido di una diossima.

È noto che Toennies, al composto che chiamerò perossido del diisonitrosoanetolo, assegnava formola doppia ritenendolo un azoderivato. E nella credenza che questa dovesse essere doppia si confermò per questo fatto. Per riduzione del suo composto anidridico ne ebbe un altro da esso pure ritenuto quale un azoderivato, cui, in armonia coi numeri avuti all' analisi, attribuì la formola:

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup OCH_3 \text{———} CH_3O \diagdown \\ \diagdown C_3H_3\text{—}N_4O_3\text{—}C_3H_3 \diagup \end{matrix}C_6H_4 .$$

Essendo molto netta la reazione per la quale si origina il nuovo prodotto, è da escludersi, esso dice, l' intervento di due molecole del composto primitivo e, conseguentemente, è necessario raddoppiare la formola di questo. E in realtà Toennies non poteva non essere tratto a simile conclusione una volta ammesso che il composto in questione avesse una costituzione così complicata ed una volta escluso l'intervento di due molecole del suo derivato anidridico perchè, altrimenti, non gli sarebbe riuscito di spiegare come da una molecola di quest' ultimo, per la eliminazione di un solo atomo di ossigeno, si potesse arrivare a quella del prodotto di riduzione. Se non che, come Angeli ha già fatto osservare, il Toennies è stato condotto alle sue formole doppie da numeri ricavati da analisi fatte sopra sostanza, secondo ogni probabilità, non pura. Infatti il processo di riduzione è netto, ma se non si ha cura che

si esaurisca completamente, può avvenire che una parte della sostanza primitiva rimanga inalterata.

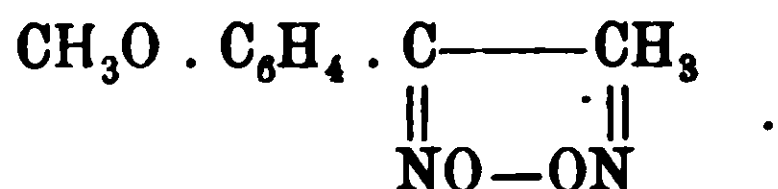
Se a questo non si pone mente si è in presenza di una grave causa di errore, giacchè è impossibile separare dal nuovo prodotto il perossido non trasformato, essendo e l'uno e l'altro egualmente solubili nei diversi solventi.

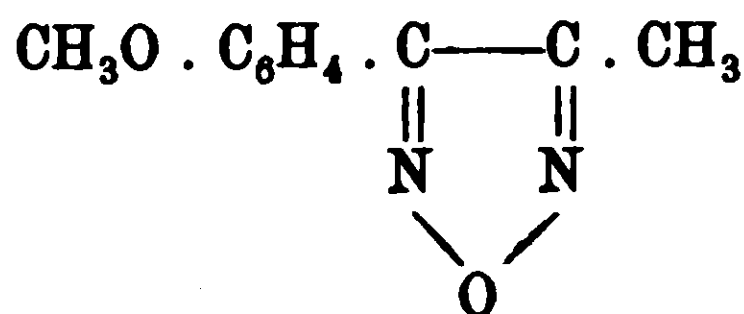
Contrariamente poi a quanto ha detto Toennies, il composto, che si ha per riduzione del perossido con stagno ed acido cloridrico, si riprecipita inalterato dalle soluzioni di potassa alcoolica. Anzi in questo consiste il modo migliore di purificare il prodotto, perchè la potassa alcoolica, e Toennies stesso lo ha osservato, trasforma il perossido in un isomero solubile negli alcali e quindi ne è facile la eliminazione.

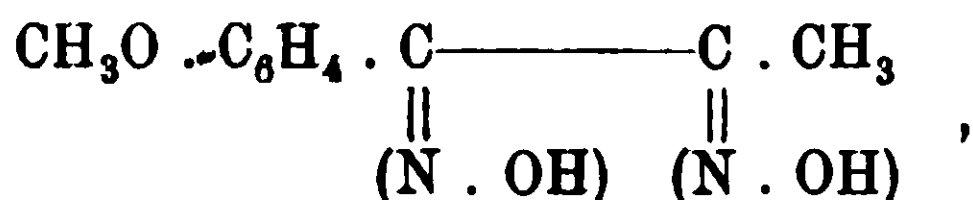
L'analogia grande adunque che passa fra il perossido d'isosafrolo, la cui formola è semplice, con quello di anetolo, mi autorizza senz'altro a credere che anche questo avrà formola semplice, il che è confermato dalla esperienza.

Il derivato furazanico, così chiamerò il composto ohe si ottiene riducendo il perossido con stagno ed acido cloridrico, possiede, ed ho potuto determinarlo, formola semplice. Semplice è pertanto anche quella del perossido dal quale deriva per eliminazione di un atomo di ossigeno.

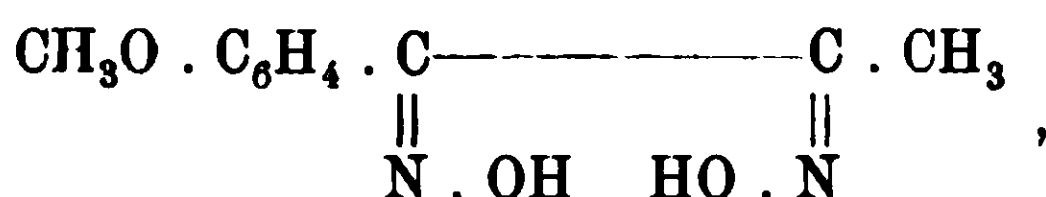
La formola adunque che meglio esprime la costituzione del perossido del diisonitroanetolo è la seguente :

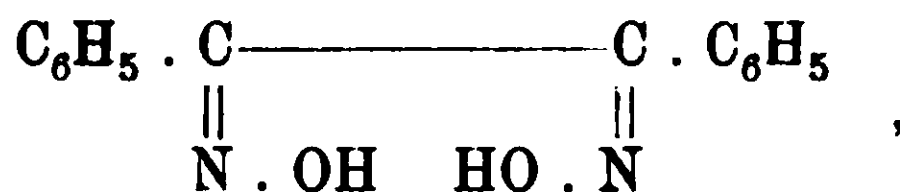
$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C\text{———}CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NO-ON \end{array} .$$

Esso, allo stesso modo che il perossido delle benzildiossime, per riduzione con stagno ed acido cloridrico dà il derivato furazanico (azossazolo) al quale si è già accennato e che ha la formola :

$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C\text{——}C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad N \qquad N \\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; \diagdown \;\; \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\; O \end{array}$$

e per riduzione con polvere di zinco e la quantità teorica di acido acetico dà un composto

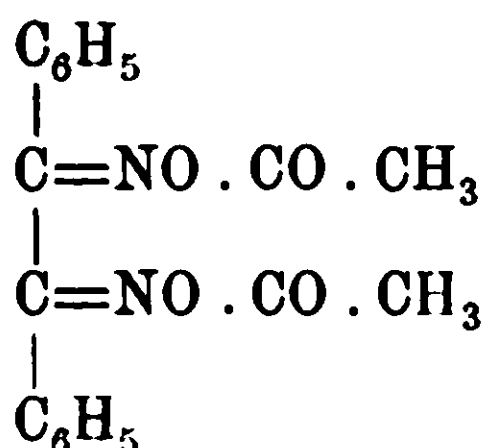
$$\begin{array}{l} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C \text{———} C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\quad (N\,.\,OH)\ (N\,.\,OH) \end{array},$$

che è da ritenersi come una delle corrispondenti diossime, perchè con prussiato rosso rigenera la sostanza primitiva.

Si può ammettere che questa diossima, conformemente a quanto Angeli ha fatto per l'analoga dell'isosafrolo, abbia una configurazione corrispondente a quella della γ-diossima del benzile e si possa pertanto rappresentare colla formola:

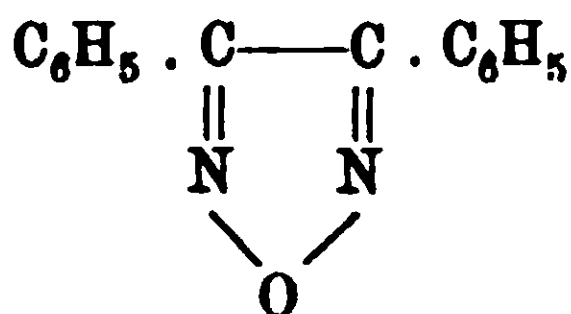
$$\begin{array}{l} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C \text{————} C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ \qquad\quad N\,.\,OH \quad HO\,.\,N \end{array},$$

Ed invero come le corrispondenti diossime dell'isosafrolo e dell'isoapiolo si trasformano per azione del calore, in isomeri, che si possono considerare come forme più stabili, imitando in questo la γ-diossima del benzile,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,.\,C \text{————} C\,.\,C_6H_5 \\ \qquad\quad \| \qquad\qquad \| \\ \qquad N\,.\,OH \quad HO\,.\,N \end{array},$$

che è contrassegnata sopratutto per la tendenza a passare nelle altre forme stereoisomere e specialmente nella β, così anche la mia mantenuta per qualche tempo alla temperatura di fusione passa ad un isomero, che ha un punto di fusione più elevato.

Un altro fatto poi ho potuto osservare, il quale avvalora la supposizione, che la diossima che si ottiene per riduzione del perossido abbia la configurazione della γ-diossima del benzile. K. Auwers e V. Meyer hanno osservato [1] che il derivato diacetilico di questa,

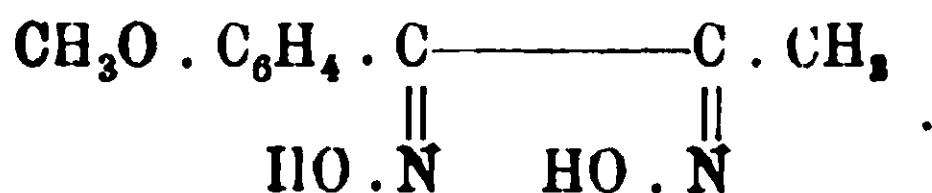
$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ | \\ C{=}NO\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ | \\ C{=}NO\,.\,CO\,.\,CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

[1] Berl. Berichte XXII, 705.

scaldato per poche ore in soluzione alcoolica, passa compiatamente nel derivato furazanico :

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \,.\, C —— C \,.\, C_6H_5 \\ \| \quad\quad \| \\ N \quad\quad N \\ \diagdown \;\; \diagup \\ O \end{array} .$$

In egual maniera si comporta il diacetato della ossima da me ottenuta, alla quale darò il nome di α-diisonitrosoanetolo. Basta infatti riscaldarlo per poche ore alla temperatura del b. m. in soluzione alcoolica, perchè si trasformi nel derivato furazanico o anidride dell'α-diisonitrosoanetolo, del tutto identico a quello che si ha per riduzione con stagno ed acido cloridrico. Allo stesso risultato si perviene se si lascia a sè una soluzione alcoolica del diacetato. Dopo alcuni giorni la trasformazione sua in furazano è completa. Auwers e Meyer hanno anche potuto vedere che il diacetato della γ-diossima del benzile, per trattamento con alcali caustici, dà pure il furazano. Altrettanto fa il diacetato dell'α-diisonitrosoanetolo e, perchè completamente si trasformi, non si ha che a lasciarlo alcune ore in contatto con soda o con potassa caustica.

Tutto questo adunque giustifica sempre più l'assegnare al primo prodotto di riduzione del perossido d'anetolo la configurazione di una singliossima, che, secondo Hantzsch, è necessaria perchè si possa passare da una gliossima all'anidride corrispondente.

Ho accennato più innanzi che la diossima ottenuta dal perossido d'anetolo passa per riscaldamento, ad un isomero. A quest'ultimo potremo dare il nome di β-diisonitrosoanetolo, e, in conformità sempre di quanto è stato fatto per gli analoghi composti : β-disonitrosoisosafrolo, β-diisonitrosoisoapiolo, la appresenteremo nella formola

$$\begin{array}{c} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C ———— C \,.\, CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad \| \quad\quad\quad\quad \| \\ \quad\quad HO \,.\, N \quad\quad HO \,.\, N \end{array} .$$

Trattato con anidride acetica fornisce un derivato diacetilico che si comporta come il diacetato della γ-diossima del benzile. Infatti,

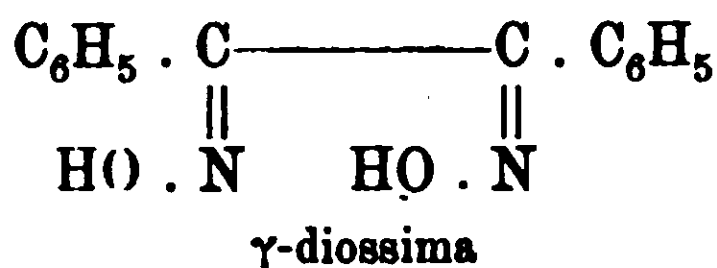
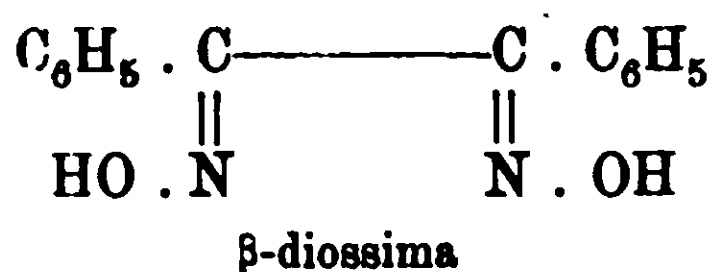
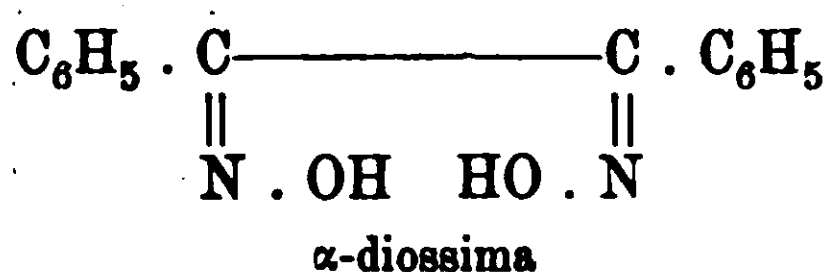
come questo, per saponificazione con alcali, torna a dare la diossima dalla quale lo si è avuto. In soluzione alcoolica è molto più stabile del diacetato dell' α-diisonitrosoanetolo, però qualora lo si faccia prolungatamente bollire, si decompone in etere acetico e β-diossima.

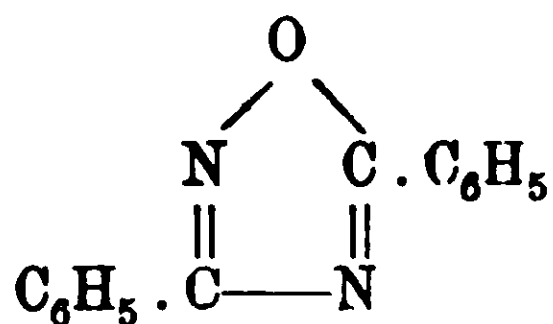
Ultimamente Beckmann (1), dallo studio delle trasposizioni operate dagli agenti trasformatori, pentacloruro di fosforo, acido solforico, ecc. è stato condotto ad attribuire alle diossime del benzile le seguenti costituzioni :

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & \text{———} & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N . OH & & HO . N \end{array} \qquad \begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & \text{———} & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HO . N & & N . OH \end{array}$$

α-diossima β-diossima

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5 . C & \text{———} & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HO . N & & HO . N \end{array}$$

γ-diossima

La prima di queste formolo può spiegare come per mezzo della trasformazione che K. Auwers e V. Meyer da Beckmann stesso hanno intitolato, sia possibile il passaggio alla dibenzenilazoossima

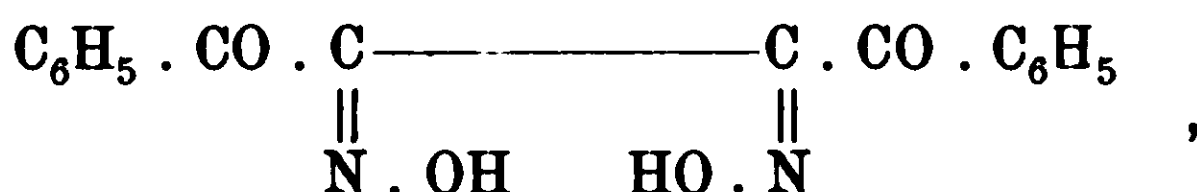
$$\begin{array}{ccc} & O & \\ / & & \backslash \\ N & & C . C_6H_5 \\ \| & & \| \\ C_6H_5 . C & \text{——} & N \end{array}$$

La terza però non dà ragione della grande tendenza che la γ-diossima mostra a dare l' anidride, fatto da Hantzsch e Werner ritenuto di capitale importanza nella determinazione della configurazione delle diossime del benzile.

Sembra che Beckmann si sia indotto alle sue conclusioni soprattutto perchè considera la sua reazione come criterio più sicuro, che non la possibilità di dare l'anidride, per decidere della configurazione delle diossime stereoisomere nel senso di Hantzsch e Werner. Tuttavia ammette che, prima di venire ad una scelta

(1) Liebig's Annalen 274, 1.

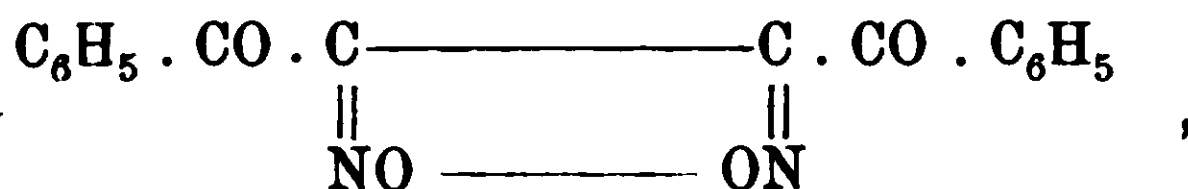
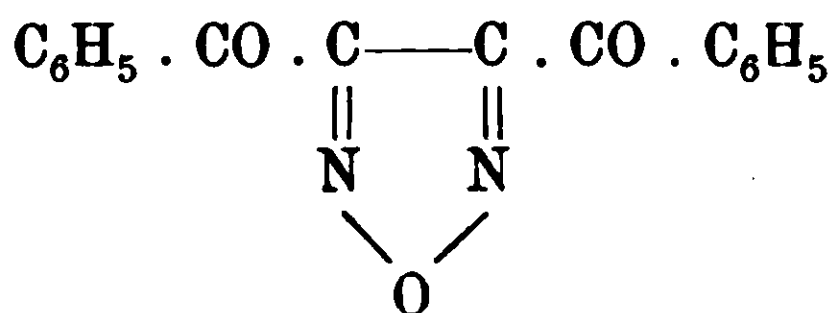
definitiva tra i due metodi di riconoscimento, sono necessarie ulteriori ricerche.

Beckmann fa risaltare come il processo di anidrificazione non sia sempre molto chiaro. Infatti l'anidride della γ-diossime del benzile si ha per azione dell'alcool e degli alcali sul diacetato di questa. L'α-diossima poi dà il diacetato, ma prima si trasforma in β e, perchè la γ-diossima dia l'anidride senza passare per il diacetato, conviene scaldarla a 180°, cioè al di sopra del suo punto di fusione, alla temperatura del quale passa alla forma β di tutte più stabile. Pertanto l'anidride si può avere direttamente solo dalla β-diossima del benzile, cioè da una sostanza che, secondo la configurazione assegnatale, dovrebbe mostrare la minore inclinazione ad anidrificarsi. Angeli però ha trovato di recente [1] che la dibenzoilgliossima,

$$\begin{array}{lcr} C_6H_5 \, . \, CO \, . \, C & \text{———} & C \, . \, CO \, . \, C_6H_5 \\ \| & & \| \\ N \, . \, OH & & HO \, . \, N \end{array} ,$$

ottenuta col suo processo di riduzione dal perossido,

$$\begin{array}{lcr} C_6H_5 \, . \, CO \, . \, C & \text{———} & C \, . \, CO \, . \, C_6H_5 \\ \| & & \| \\ NO & \text{———} & ON \end{array} ,$$

dà l'anidride :

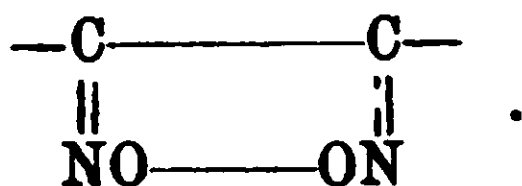
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \, . \, CO \, . \, C \text{—} C \, . \, CO \, . \, C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ N \quad N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{array}$$

per semplice riscaldamento.

Cosicchè in questo modo si è verificato il diretto passaggio da una singliossima alla anidride corrispondente.

Mi pare poi che si possa rilevare come Beckmann non abbia tenuto conto di un fatto di non poco momento per lo studio della stereoisomeria delle diossime.

(1) Gazz. chim. ital. 1893.

Le forme meno stabili di queste si possono ottenere direttamente dai perossidi la cui costituzione si ritiene in generale essere la seguente :

$$\begin{array}{ccc} -C & \text{———} & C- \\ \| & & \| \\ NO & \text{———} & ON \end{array} .$$

Perciò in questo processo sembra assai naturale l'ammettere che l'addizione dei due atomi di idrogeno non alteri la struttura del composto, di modo che i due ossidrili mantengono la posizione che avevano gli ossigeni nell'anello chiuso che costituisce il nucleo fondamentale dei perossidi.

Pertanto io credo che, almeno per il momento, la configurazione fin quì attribuita alla γ-diossima del benzile e trasportata, in seguito, a quelle dell'isosafrolo, dell'isoapiolo e dell'anetolo, che hanno con essa una sorprendente analogia, sia la meglio in accordo coi fatti osservati sopra tutto con quello più importante della loro formazione dai perossidi.

Per trattamento con bromo e con acido nitrico il perossido di anetolo dà dei prodotti di sostituzione nel nucleo aromatico :

$$CH_3O \, . \, C_6H_3Br \, . \, C_3H_3N_2O_2$$

e

$$CH_3O \, . \, C_6H_3(NO_2)C_3H_3N_2O_2 \, .$$

Un monobromoderivato fu già preparato da Toennies, che, conformemente alle idee di cui è fatto cenno di sopra, gli assegnò formola doppia. Esso però non fa parola delle sue proprietà e non indica il modo seguito per ottenerlo. Ho creduto conveniente di ritornare a vedere a quale composto conduca l'azione del bromo sul perossido del diisonitrosoanetolo nell'intento sopratutto per il quale preparai anche il nitrosostituito, di studiarne cioè i prodotti di riduzione.

Dal nitroderivato del perossido, trattato con stagno ed acido cloridrico, prendono origine dei composti solubili nei liquidi acidi, senza alcun dubbio perchè anche il gruppo NO_2 viene ridotto e si formano sostanze di natura basica che non ho isolato. Nè da questo prodotto di sostituzione ho potuto avere la corrispondente diossima.

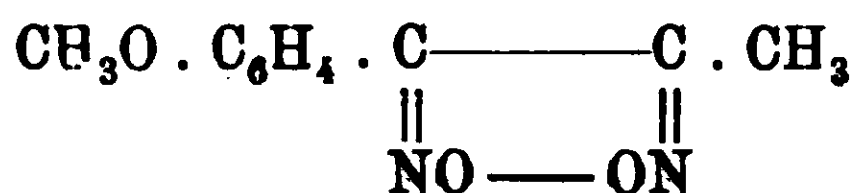
Per riduzione con zinco e la quantità teorica di acido acetico ottenni un miscuglio dal quale non mi è riuscito di ricavare un prodotto definito.

Dal bromoderivato, che chiamo perossido del diisonitrosobromoanetolo, si può preparare senza difficoltà alcuna il derivato furazanico e la diossima alla quale dò il nome di α-diisonitrosobromoanetolo. Essa ha un contegno perfettamente eguale a quello della α-diisonitrosoanetolo, perchè, ossidata, rigenera il bromoperossido, scaldata alla temperatura di fusione passa ad un isomero che potrà chiamarsi β-diisonitrosobromoanetolo e il cui diacetato, dà in soluzione alcoolica, un derivato furazanico perfettamente corrispondente a quello che si può avere riducendo in modo conveniente il perossido del diisonitrosobromoanetolo o trattando con bromo il furazano del diisonitrosoanetolo.

Il β-diisonitrosoanetolo dà alla sua volta un diacetato che ha punto di fusione più elevato di quello dell'α-diisonitrosobromoanetolo. Non ho potuto vedere quale sia l'azione degli alcali caustici e dell'alcool sopra questa sostanza, ma è probabile che essa non sia diversa da quella che esercitano sul diacetato del β-diisonitrosoanetolo. Saponificheranno cioè l'acetato rimettendo in libertà la diossima da cui proviene.

Per quanto adunque riguarda il diisonitrosobromoanetolo, risulta dai fatti da me osservati, che l'introduzione del bromo nel nucleo aromatico del perossido del diisonitrosoanetolo non ha influenza sui gruppi ossimici e, quindi, non imprime altri caratteri al composto sostituito in tal modo ottenuto.

I. PREPARAZIONE DEL PEROSSIDO DEL DIISONITROSOANETOLO

$$
\begin{array}{l}
CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\
\qquad\qquad\quad \ \| \qquad\quad \| \\
\qquad\qquad\quad NO \text{——} ON
\end{array}
$$

Ad una soluzione di anetolo in circa due volte il suo peso di acido acetico glaciale si aggiunge, a tratti ed agitando continuamente, una soluzione satura di nitrito sodico.

Le primo gocce di nitrito che cadono nella soluzione acetica determinano in questa una colorazione verde. In seguito all'aggiunta di nuovo nitrito la colorazione verde scompare e nella soluzione

si nota un intorbidamento latteo dovuto al perossido che comincia a formarsi.

A questo punto il miscuglio prende a scaldarsi notevolmente.

Aumentando il perossido in quantità, si colora in un giallo che va via via passando al rossastro finchè, quando la reazione è quasi compiuta, si ha una massa oleosa, densa, tinta in rosso bruno, che, lasciata a sè, si solidifica.

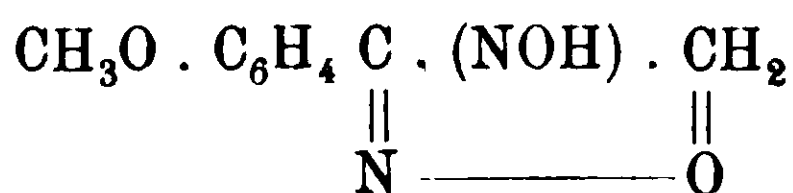
La sostanza in tal modo ottenuta, dopo alcune ore di riposo, si fa cadere su filtro, e dopo averla lavata con molta acqua si ricristallizza dall'alcool.

Così facendo non si tarda ad avere il perossido purissimo sotto forma di aghi gialli i quali fondono verso 97°.

Come il perossido del diisonitrosoisosafrolo, è un composto che ha una grande stabilità rispetto ai mezzi acidi; in fatti si scioglie nell'acido solforico concentrato e l'acqua lo precipita inalterato da questa soluzione.

In armonia sempre coi corrispondenti perossidi dell' isosafrolo e dell'isapiolo e come già Toennies aveva fatto osservare, le soluzioni alcooliche di potassa lo trasformano in un isomero cui probabilmente spetta la formola :

$$\begin{array}{l} CH_3O \, . \, C_6H_4 \, \underset{\displaystyle \overset{\|}{N}}{C} \, . \, (NOH) \, . \, \underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{CH_2} \end{array}$$

(con N — O legati)

Il composto avrebbe cioè l' identica struttura degli isomeri dei perossidi sopradetti, i quali isomeri Angeli ottenne trattando questi con potassa alcoolica.

Anche il perossido del diisonitrosoanetolo come quello del diisonitrosoisosafrolo si può avere in due modificazioni: una modificazione gialla cioè, che è quella che si ottiene per trattamento dell'anetolo con nitrito sodico, ed una modificazione bianca.

Quest' ultima si ha sciogliendo del perossido per es. nell' acido acetico e riprecipitando, dopo qualche tempo, con acqua. Ricristallizzando il precipitato che si ottiene dall' alcool, si formano degli aghetti bianchi fusibili a 97° come quelli della sostanza primitiva.

Di più, tra le dette due modificazioni si nota una piccola differenza che si osserva fra quelle del perossido dell'isosafrolo quando siano trattate con acido solforico concentrato.

Il perossido giallo cioè prima assume una bella tinta rossa che poi diventa rossovioletto per passare ia fine al giallo, il perossido bianco invece colora tosto l'acido in giallo.

Non ho studiato se, per azione del bromo e dell'acido nitrico, dal perossido bianeo abbiano origine gli stessi prodotti che si hanno dal giallo.

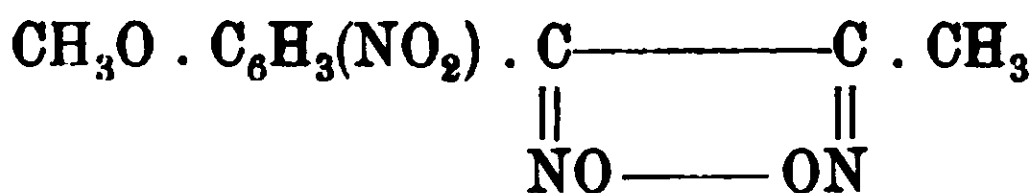
L'accordo però dei punti di fusione, l'aver ottenuto da analisi di perossido della modificazione bianca, numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_3$$

mi sembrano argomenti sufficienti per togliere ogni dubbio sulla identità delle due modificazioni.

Tale identità appare del resto probabilissima qualora ci si riferisca semplicemente alle analogie che passano tra il perossido del diisonitrosoanetolo ed il corrispondente dell'isosafrolo. Le due modificazioni di quest'ultimo non sono in fatti che una stessa sostanza come Angeli ha messo in evidenza.

Nitroderivato del perossido del diisonitrosoanetolo

$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_3(NO_2) \,.\, C\text{———}C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \;\;\| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NO\text{——}ON \end{array}$$

Il perossido reagisce coll'acido nitrico concentrato e si trasforma in un mononitroderivato.

Per ottenere questo prodotto si scioglie poco per volta il perossido del diisonitrosoanetolo nell'acido nitrico di densità 1,45. Non occorre raffreddare perchè la reazione avviene senza aumento sensibile di temperatura.

Quando tutto il perossido è sciolto, versando il liquido acido in molta acqua, si ottiene un abbondante precipitato giallognolo che si raccoglie su filtro e si lava con molta acqua.

Per avere il prodotto purissimo bastano alcune cristallizzazioni dall'alcool, dal quale solvente lo si ricava sotto forma di lunghi aghi gialli, splendenti, che fondono tra 88-89°.

L'analisi eseguita sopra sostanza seccata nel vuoto diede i se-

guenti numeri i quali si accordano con quelli richiesti dalla formola:

$$C_{10}H_9N_3O_5$$

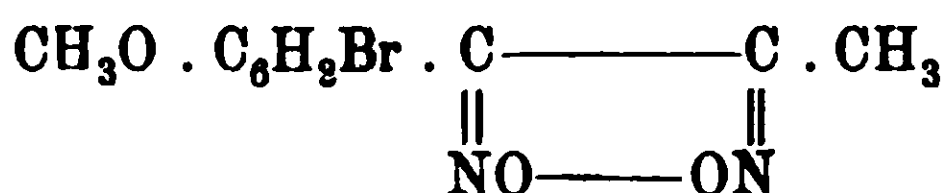
I. gr. 0,1914 di sostanza diedero gr. 0,3376 di CO_2 e gr. 0,0668 di H_2O.

II. gr. 0,1508 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto misurati a 9°,3 e 755 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	48,10	—	47,81
H	3,88	—	3,58
N	—	17,12	16,73

Bromoderivato del perossido del diisonitrosoanetolo

$$\begin{array}{l} CH_3O \, . \, C_6H_2Br \, . \, C \text{———} C \, . \, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad\quad NO\text{——}ON \end{array}$$

Per azione del bromo il perossido dà un monobromoderivato.

Si scioglie il perossido nell' acido acetico glaciale e gli si aggiunge una soluzione acetica di bromo, riscaldando in seguito a b. m. Perchè tutto il perossido si trasformi nel monosostituito è conveniente di lasciare per un po' di tempo la soluzione alla temperatura del b. m. Si tratta di poi con anidride solforosa a fine di togliere il bromo messo in eccesso. Per tal modo si ottiene una sostanza bianca, solida che, filtrata alla pompa, viene lavata bene con acqua e cristallizzata dall'alcool in cui, anche a caldo, non è molto solubile.

Per questo riesce facile liberarla anche dalle tracce di perossido rimasto inalterato, il quale nell'alcool è assai più solubile.

Sopra questa sostanza seccata nel vuoto venne eseguita una analisi che diede per risultato i seguenti numeri:

I. gr. 0,3510 di sostanza diedero gr. 0,5470 di CO_2 e gr. 0,1095 di H_2O.

II. gr. 0,3008 di sostanza diedero gr. 0,2000 di AgBr.

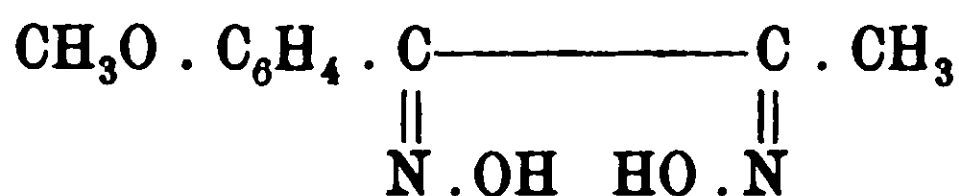
In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	42,50	—	42,10
H	3,47	—	3,16
Br	—	28,29	28,07

II. PRODOTTI DI RIDUZIONE DEL PEROSSIDO DEL DIISONITROSOANETOLO

a) RIDUZIONE CON ACIDO ACETICO E POLVERE DI ZINCO

1) *α-diisonitrosoanetolo*

$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_4 \,.\, \underset{\underset{N.OH}{\|}}{C} \text{———————} \underset{\underset{HO.N}{\|}}{C} \,.\, CH_3 \end{array}$$

Per ottenere questa sostanza è necessario sottoporre il perossido ad una riduzione molto moderata.

Adoperando le cautele indicate da Angeli a proposito della preparazione della corrispondente diossima dell' isosafrolo si hanno rendimenti teorici ed il prodotto che si ricava è assai puro.

Pertanto si mette il perossido nella quantità di alcool che basta per sciogllerlo tutto scaldando solo moderatamente, indi si sospende nel liquido della polvere di zinco e, agitando senza interruzione, si aggiunge a goccia a goccia dell'acido acetico glaciale in quantità calcolata in ragione di due molecole di acido per una di perossido. È bene di allungarlo con tre o quattro volte il suo volume di alcool e ciò perchè la reazione non avvenga troppo rapidamente e, oltre a sfuggire idrogeno, la massa non si riscaldi di soverchio, nel qual caso gran parte del prodotto si resinificherebbe.

Appena finito di aggiungere l' acido acetico si filtra tosto alla pompa, lavando con alcool l'eccesso di zinco adoperato. Se l' operazione è stata ben condotta il liquido deve presentare una leggera colorazione giallo-verdastra.

Il liquido filtrato vien messo a svaporare a b. m. fino a consistenza sciroppposa ed indi trattato con alcune gocce di acido cloridrico allo scopo di eliminare le tracce di ossido di zinco che passano

durante la filtrazione. Aggiungendo poi a poco a poco dell'acqua, si ha tosto un abbondante precipitato che mostra una tendenza grande a cristallizzare.

La sostanza raccolta e lavata su filtro e seccata a b. m. si fa bollire per un certo tempo a ricadere con benzolo in cui è pochissimo solubile mentre assai solubili invece sono le sostanze coloranti che la rendono impura le quali però, conducendo la riduzione nel modo indicato, si formano solo in minima parte.

La sostanza così purificata, viene sciolta in poco etere acetico e riprecipitando con etere petrolico, si arriva ad avere dei brillanti prismetti che fondono a 125°.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{12}N_2O_3 \quad .$$

I. gr. 0,2212 di sostanza diedero gr. 0,4693 di CO_2 e gr. 0,1182 di H_2O.

II. gr. 0,2097 di sostanza diedero cc. 24,4 di azoto misurati a 14° e 760 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	57,82	....	57,69
H	5,94	—	5,77
N	—	13,90	13,46

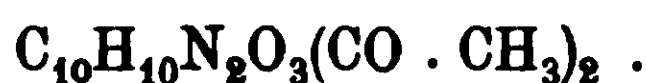
2) *Derivato diacetilico dell' α-diisonitrosoanetolo.*

Questo composto si ottiene sciogliendo il diisonitrosoanetolo in tre o quattro volte il suo peso di anidride acetica e riscaldando eggermente a b. m.

La soluzione viene poi trattata con carbonato sodico per togliere l'eccesso dell'anidride.

In questa guisa si separa una specie di olio denso che galleggia sul liquido ed al quale occorre un po' di tempo per rapprendersi in una massa solida cristallina. Il composto purificato dall'alcool, nel quale è abbastanza solubile, si presenta in forma di aghi che fondono a 89°.

L' analisi eseguita su sostanza seccata nel vuoto diede numeri che corrispondono a quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_3(CO \cdot CH_3)_2 .$$

I. gr. 0,2185 di sostanza diedero gr. 0,4604 di CO_2 e gr. 0,1134 di H_2O.

II. gr. 0,2372 di sostanza diedero cc. 19,7 di azoto a 12^0,3 e 764 mm.

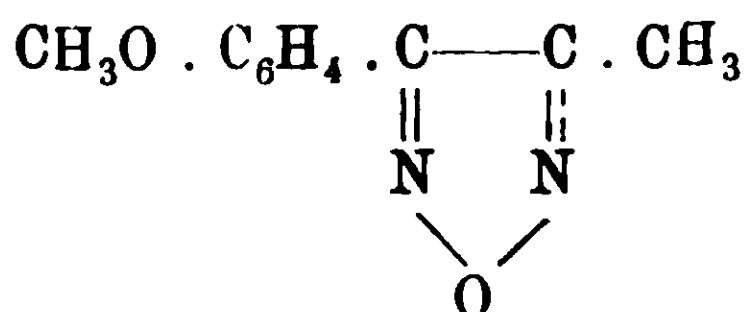
In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	57,46	—	57,53
H	5,77	—	5,48
N	—	10,03	9,59

3) *Azione dell'alcool sul derivato diacetilico dell'α-diisonitrosoanetolo.*

Il derivato diacetilico dell' α-diisonitrosoanetolo, in soluzione alcoolica lentamente si decompone e passa ad un altro prodotto il quale ha un punto di fusione più basso.

Sciolsi in alcool due grammi di diacetato purissimo e la soluzione, che non era molto concentrata, lasciai a sè fin che tutto l' alcool fu svaporato, e così, dopo alcuni giorni, trovai che tutta la sostanza impiegata si era convertita in un composto che fonde a 63^0 e dall' alcool dà dei lunghi aghi bianchi spesso aggruppati in fasci perfettamente eguali a quelli del derivato furazanico che si ottiene dal perossido per riduzione con stagno ed acido cloridrico, cui spetta la formola

```
CH3O . C6H4 . C——C . CH3
              ||    ||
              N     N
               \   /
                 O
```

e che in seguito verrà più ampiamente descritto.

La seguente determinazione di azoto diede numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_2$$

confermandone l'identità.

Gr. 0,1674 di sostanza diedero cc. 21,4 di azoto a 19^0 e 759 mm.

In 100 parti :

	trovato	calcolato
N	14,99	14,74

Questa trasformazione del diacetato avviene ancor più rapidamente riscaldando per un po' di tempo la sua soluzione alcoolica. Presi un' altra quantità di diacetato purissimo e scioltolo in alcool, lo feci bollire a ricadere per circa tre ore. Indi concentrai la soluzione e da questa non tardarono a separarsi dei lunghi aghi bianchi fondenti a 63^0 sui quali pure eseguii una determinazione di azoto.

Per risultato ebbi numeri che concordano con quelli voluti dalla formola scritta più sopra.

Gr. 0,2178 di sostanza diedero 28 cc. di azoto misurati a 20^0 e 757 mm.

In cento parti :

	trovato	calcolato
N	14,98	14,74

4) *Azione della potassa*
sul derivato diacetitilico dell' α-diisonitrosoanetolo.

Il diacetato dell'α-diisonitrosoanetolo, sotto l'azione della potassa, si trasforma del pari nel derivato furazanico o anidride dell'α-diisonitrosoanetolo.

Questa interessante trasformazione si effettua in un modo assai semplice : basta mettere del diacetato in una ordinaria soluzione di potassa. Si può allora osservare che la sostanza impiegata visibilmente non si scioglie ma, da bianchissima come è, prende una lieve colorazione rosea. Perchè tutto il diacetato si trasformi sono sufficienti alcune ore di contatto colla potassa. Scaldando, anche moderatamente, il processo è assai più rapido.

Il prodotto a cui pervenni in questa maniera raccolsi e lavai accuratamente. Cristallizzando dall' alcool ottenni, anche questa volta, degli aghi bianchissimi fondenti a 63^0.

La seguente determinazione di azoto conferma come questo composto sia identico a quello di cui è detto più sopra.

Gr. 0,1912 di sostanza svolsero cc. 24,4 di azoto misurati a 20° e 750 mm.

In cento parti :

	trovato	calcolato
N	14,93	14,74

La potassa adoperata per questa trasformazione e i liquidi di lavatura non diedero, per aggiunta di un acido, intorbidamento alcuno.

Ciò dimostra che il diacetato non torna, nemmeno in parte, a dare l'α-diisonitrosoanetolo.

5) *Ossidazione dell'α-diisonitrosoanetolo.*

Per azione del prussiato rosso l'α-diisonitrosoanetolo perde due atomi di idrogeno e rigenera il prodotto da cui è derivato mediante il noto modo di riduzione.

Fatta sciogliere la sostanza nella sufficiente quantità di potassa diluita, aggiungendo quindi goccia a goccia una soluzione di ferrocianuro potassico pure diluita e alcalinizzata con alcune gocce di potassa, si vede tosto formarsi una sostanza biancastra di cui si accelera il depositarsi agitando e stropicciando con bacchetta di vetro contro le pareti del vaso in cui l'operazione viene eseguita. Quando il liquido assume la colorazione del prussiato si smette di aggiungerne altro e dopo che il precipitato si è completamente depositato, si raccoglie su filtro lavandolo con molta acqua dall'alcool che cristallizza in forma di aghi che fondono a 97° come il perossido ottenuto direttamente dall'anetolo. Questo però, come già dissi, è colorato in un giallo che non è possibile fare scomparire per quanto si ripetano le cristallizzazioni mentre il perossido sintetico è bianco.

Sopra la sostanza seccata nel vuoto ho fatto una determinazione di azoto risultato della quale sono i seguenti numeri accordantisi coi richiesti dalla formola

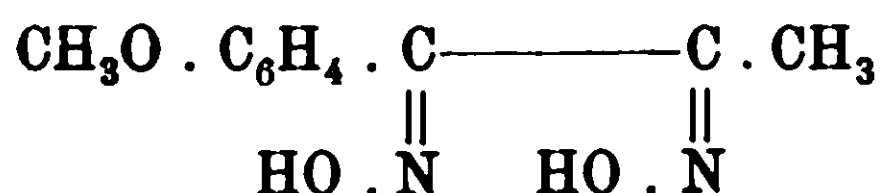
$$C_{10}H_{10}N_2O_3 \; .$$

Gr. 0,2070 di sostanza diedero cc. 24,4 di azoto a 15° e 754 mm.

In cento parti :

	trovato	calcolato
N	13,92	13,59

6) β-*diisonitrosoanetolo*

$$\begin{array}{l} CH_3O\,.\,C_6H_4\,.\,C \text{———} C\,.\,CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad \Vert \qquad\qquad \Vert \\ \qquad\quad HO\,.\,N \quad HO\,.\,N \end{array}$$

L'α-diisonitrosoanetolo, per azione del calore si trasforma in un isomero che chiamerò β-diisonitrosoanetolo.

La preparazione di questo isomero viene fatta nel modo seguente. Si scaldano alcuni grammi di sostanza in un tubo da saggio in un bagno ad olio mantenuto a 125°, temperatura che corrisponde al punto di fusione della sostanza stessa.

Dopo qualche tempo la massa fusa e colorata in rosso bruno, si va gradatamente solidificando assumendo una struttura cristallina. Quando tutta la massa è divenuta solida è tempo di ritirare il tubo dal bagno e, raffreddato, lo si spezza, e la nuova sostanza, finamente polverizzata, si fa bollire con alcool.

È bene di impiegare un po' di nero animale perchè anche partendo da sostanza purissima si forma sempre una certa quantità di sostanze coloranti. Così si ottiene allo state di grande purezza questa nuova diossima che, a differenza della prima, è pochissimo solubile nell'alcool. Fonde verso 206° con decomposizione.

All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{12}N_2O_3\ .$$

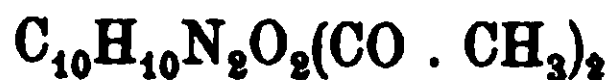
I. gr. 0,2426 di sostanza diedero gr. 0,5110 di CO_2 e gr. 0,1312 di H_2O.

II. gr. 0,2419 di sostanza svolsero cc. 28 di azoto a 15° e 754 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	57,45	—	57,69
H	6,01	—	5,77
N	—	13,67	13,46

7) *Diacetato del β-diisonitrosoanetolo*

$$C_{10}H_{10}N_2O_2(CO \cdot CH_3)_2$$

Preparai questo composto sciogliendo il β-diisonitrosoanetolo in anidride acetica, scaldando leggermente a b. m. ed eliminando l'eccesso di quest' ultimo con carbonato sodico. Si ottiene un olio denso che non tarda a rapprendersi in una massa solida cristallina bianchissima che, purificata dall'alcool, si presenta in forma di aghi fondenti a 104°.

Risultato dell'analisi furono i seguenti numeri:

I. gr. 0,1998 di sostanza fornirono gr. 0,4234 di CO_2 e gr. 0,1028 di H_2O.

II. gr. 0,1742 di sostanza diedero cc. 14 di azoto a 12°,9 e 763 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II	
C	57,79	—	57,53
H	5,72	—	5,48
N	—	9,67	9,59

8) *Azione dell'alcool sul diacetato del β-diisonitrosoanetolo.*

È degno di nota il comportamento del diacetato del β-diisonitrosoanetolo in soluzione alcoolica. A temperatura ordinaria le soluzioni in alcool di questo composto sono assai stabili; però, mediante una prolungata ebollizione, si può riuscire a decomporlo ritornando precisamente alla sostanza dal quale è stato ricavato mediante l'anidride acetica. Esso adunque ha dei caratteri che lo fanno differire notevolmente dal diacetilderivato dell'altra diossima.

Eseguii più volte la seguente esperienza ottenendo sempre i medesimi risultati. Scioglievo del diacetato allo stato di maggiore purezza possibile in un leggero eccesso di alcool e poi lo facevo bollire a ricadere fino a tanto che sulla parete della bevuta in cui era la soluzione vedevo depositarsi delle croste di una sostanza cristallina. Questa, altro non è che β-diisonitrosoanetolo, il quale nell'alcool, anche a caldo, è pochissimo solubile. A questo punto cessavo di far bollire e, concentrando, se occorreva, il liquido,

avevo un composto solubile negli alcali, fusibile a 206° che, con prussiato rosso, forniva un precipitato cristallizzabile dall'alcool in aghi bianchi fondenti a 97°.

Questa trasformazione dimostra chiaramente che dal diacetato che fonde a 104° si può ritornare alla diossima la quale, come si sa, può dare il perossido.

Che il prodotto ottenuto, per ultimo, sia veramente perossido è messo in evidenza anche dalla seguente determinazione d'azoto:

Gr. 0,2310 di sostanza svilupparono cc. 27,2 di azoto a 20° e 762 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato
N	13,81	13,59

9) *Azione della potassa sul diacetato del β-diisonitrosoanetolo.*

Da quanto si è detto più sopra appare che l'alcool rispetto al diacetato del β-diisonitrosoanetolo agisce come una debole base ed ha luogo una saponificazione. Questo fatto fa subito intravedere quale azione eserciteranno la potassa e la soda. Facendo cadere del diacetato in una soluzione di uno di questi alcali, rapidamente si scioglie tutto e la soluzione appare perfettamente limpida. Ciò mostra che anche le ultime tracce del diacetato sono state saponificate. Aggiungendo un acido precipita una sostanza bianca che raccolta e seccata a b. m. si mostra pochissimo solubile nell'alcool e fonde a 206° e per trattamento con prussiato rosso dà un composto che ha il punto di fusione ed i caratteri del perossido. Anche in questo caso per saponificazione abbiamo riottenuto la β-diossima e da questa siamo ritornati al perossido.

Su quest'ultimo, cristallizzato al solito da alcool, eseguii una determinazione di azoto che ne conferma l'identità.

Gr. 0,2206 di sostanza diedero cc. 26 di azoto a 20° e 759 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato
N	13,77	13,59

10) *Ossidazione del β-diisonitrosoanetolo.*

Ho già avuto occasione di far notare che anche la β-diossima del perossido d' anetolo per azione degli ossidanti rigenera il perossido. L' identità di quello così ottenuto con l' altro che si ha direttamente dall'anetolo risulta sufficientemente dimostrata dalle due determinazioni di azoto riportate di sopra.

Darò tuttavia i dati ottenuti da una analisi eseguita sopra perossido sintetico avuto trattando al solito con ferricianuro potassico una soluzione potassica di β-diisonitrosoanetolo che non aveva subito alcuna trasformazione.

Da gr. 0,2388 di sostanza si svolsero cc. 27 di azoto a 16° e 760 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato
N	13,91	13,59

Questi numeri sono in accordo con quelli richiesti dalla formola

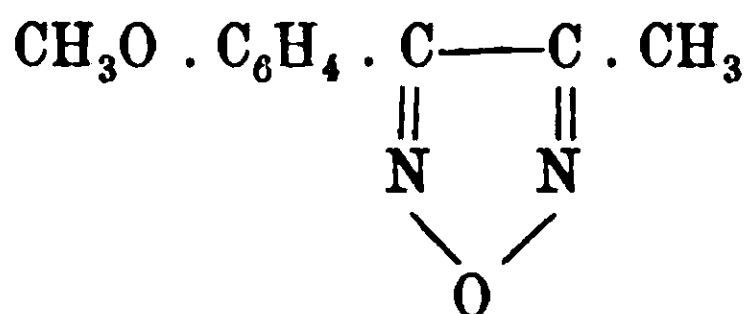
$$C_{10}H_{10}N_2O_3 .$$

La seguente tabella riassume brevemente le caratteristiche principali delle due diossime e dei loro diacetati.

Sostanza	Punto di fusione	Solubilità in alcool	Azione dell' alcool	Azione della potassa	Azione del prussiato rosso
α-diisonitrosoanetolo	125°	molto solub.			ridà il peross.
Diacetato	89°	solubile	dà l'anidride	dà l'anidride	
β-diisonitrosoanetolo	206°	poco solubile			ridà il peross.
Diacetato	104°	solubile	ridà la β-diossima	ridà la β-diossima	

b) Riduzione con stagno ed acido cloridrico.

1) *Anidride del diisonitrosoanetolo*

$$\begin{array}{c} CH_3O\ .\ C_6H_4\ .\ C \text{——} C\ .\ CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\quad \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad N \quad\ N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown\ \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

Sottoposto a riduzione mediante stagno ed acido cloridrico il diisonitrosoanetolo perde un atomo di ossigeno, invece di asportare due atomi di idrogeno come fa coll' acido acetico e polvere di zinco.

Il perossido primitivo, ridotto in polvere fina, si sospende in un eccesso di acido cloridrico nel quale è insolubile, e, scaldando moderatamente, si aggiunge tratto tratto un poco di stagno granulato.

Dopo un certo tempo il perossido prende l' aspetto di un olio denso giallo, che galleggia sul liquido.

Affinchè la riduzione si effettui completamente è bene di prolungare il riscaldamento per circa due ore.

Quando si giudica che essa sia compiuta si separa per decantazione il liquido sovrastante all' eccesso di stagno adoperato, e si tratta tosto con molta acqua. Si ottiene così un abbondante precipitato bianco fioccoso che deve essere lasciato a sè per qualche ora, acciocchè completamente si separi, indi si getta su filtro e si lava accuratamente. Conviene poi bollire con alcool lo stagno adoperato per togliere via quella parte di prodotto che lo impregna. Per eliminare le tracce di perossido inalterato ed avere il prodotto purissimo per l'analisi è necessario sciogliere il precipitato ottenuto in alcool, trattarlo con potassa alcoolica che trasforma il perossido, come è noto, in un isomero solubile nei liquidi alcalini e riprecipitare con acqua.

Cristallizzando dall'alcool si ha il composto allo stato di grande purezza, in forma di lunghi aghi bianchissimi che fondono a 63°, e che dalle soluzioni non troppo concentrate, disponendosi parallelamente gli uni agli altri, si aggruppano spesso in fasci caratteristici. Questo composto assai è solubile anche nel benzolo dal

quale ultimo solvente lo si può avere in grandi e bei cristalli, solitamente tabulari.

I numeri trovati all' analisi corrispondono a quelli voluti dalla formola

$$C_{10}H_{10}N_2O_2 .$$

Gr. 0,2346 di sostanza diedero gr. 0,5424 di CO_2 e gr. 0,1134 di H_2O

In 100 parti :

	trovato	calcolato
C	63,05	63,16
H	5,37	5,26

Di questa sostanza ho determinato anche il peso molecolare col metodo di Raoult servendomi dell'acido acetico come solvente.

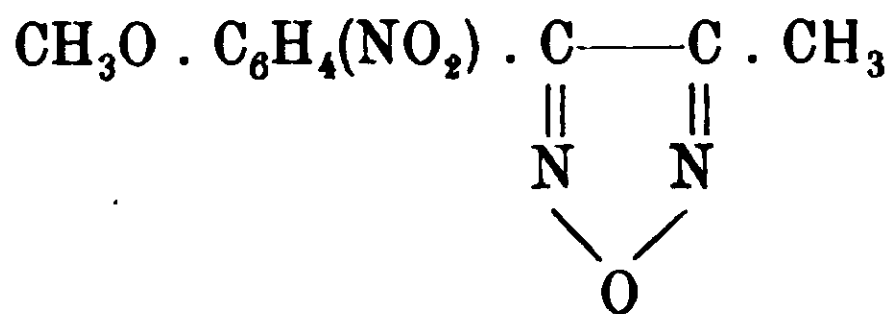
I risultati ottenuti sono i seguenti :

Gr. 0,1176 di sostanza sciolti in gr. 15,76 di acido acetico diedero un abbassamento di $0^{0},16$.

Da cui risulta :

concentrazione	abbassamento	peso molecolare	
		trovato	calcolato
0,7462	$0^{0},16$	182	190

2) *Nitrosoderivato dell' anidride del diisonitrosoanetolo.*

$$\begin{array}{c} CH_3O . C_6H_4(NO_2) . C \text{——} C . CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \quad\;\; \| \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad N \quad N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \;\diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad O \end{array}$$

L'acido nitrico concentrato trasforma l' anidride in un mononitroderivato.

Questa reazione mette in rilievo la stabilità grande della sostanza.

Si polverizza la sostanza e si scioglie in circa 10 volte il suo peso di acido nitrico di densità 1,45 avvertendo di gettarla nell'acido a piccole porzioni affinchè la massa non si riscaldi sover-

chiamente e il prodotto non si resinifichi in parte. Trattando la soluzione con acqua si ottiene un abbondante precipitato che si lava con cura e si cristallizza da alcool nel quale a freddo è poco solubile. Il prodotto si presenta in forma di laminette leggermente colorate in giallo che fondono a 98-99°.

Questa sostanza è molto solubile in etere acetico e da questo solvente si può avere in brillanti cristallini ricchi di facce nette e splendenti.

Ottenni all' analisi i seguenti numeri che sono in accordo coi richiesti dalla formola

$$C_{10}H_9N_3O_4 \ .$$

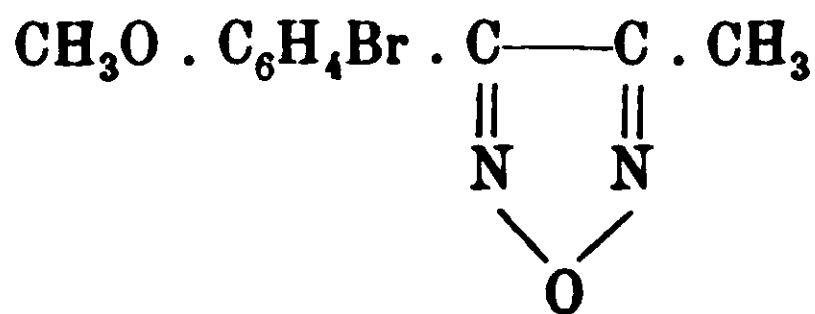
I. gr. 0,2050 di sostanza diederò gr. 0,3823 di CO_2 e gr. 0,0748 di H_2O.

II. gr. 0,1506 di sostanza diedero cc. 23,6 di azoto misurati a 20° e 758 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	50,86	—	51,06
N	4,05	—	3,83
N	—	18,29	17,87

3) *Bromoderivato dell' anidride del diisonitrosoanetolo.*

```
CH3O . C6H4Br . C——C . CH3
                ||   ||
                N    N
                 \  /
                  O
```

Si ebbe questo prodotto di sostituzione per azione del bromo sull' anidride del diisonitrosoanetolo. Sciogliesi questo nell' acido acetico glaciale indi aggiungesi un leggero eccesso di bromo in soluzione acetica scaldando poi leggermente a b. m. Trattando in seguito la soluzione con anidride solforosa per togliere il bromo eccedente, si ottiene una sostanza bianca abbastanza solubile nell'alcool dal quale cristallizza in piccoli aghi che fondono a 73-74°.

Sulla sostanza seccata nel vuoto venne fatta una determinazione di bromo col metodo di Carius e si ottennero numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{10}Br \,.\, N_2O_2 \,.$$

Gr. 0,3002 di sostanza diedero gr. 0,2082 di AgBr.

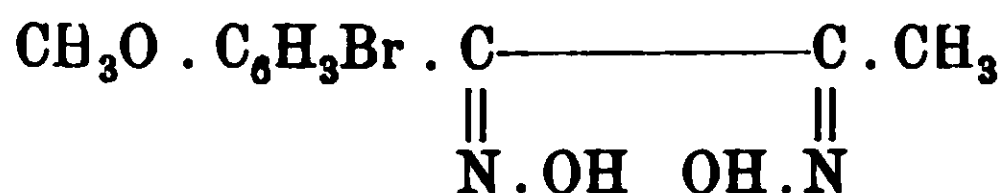
In cento parti:

	trovato	calcolato
Br	29,51	29,74

III. PRODOTTI DI RIDUZIONE DEL PEROSSIDO DI DIISONITROSOBROMOANETOLO

a) RIDUZIONE CON ACIDO ACETICO E POLVERE DI ZINCO.

1) *α-Diisonitrosobromòanetolo*

$$\begin{array}{l} CH_3O \,.\, C_6H_3Br \,.\, C\text{———}C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad\qquad N.OH \;\; OH.N \end{array}$$

Fu preparato collo stesso metodo seguito per l' α-diisonitrosoanetolo, riducendo cioè quest' ultimo con polvere di zinco e la quantità teorica di acido acetico calcolata in ragione di due molecole per una di bromoperossido. Per 5 grammi di quest' ultimo composto si presero gr. 2,1 di acido acetico glaciale. Adoperando le stesse cautele che si devono osservare nella preparazione dell' α-diossima del perossido anche in questo caso il rendimento è teorico e il composto che si ottiene è inquinato da minime tracce di sostanze coloranti. Queste si tolgono bollendolo a ricadere nel benzolo in cui sono molto solubili, mentre poco solubile è la diossima, e cristallizzandolo successivamente da etere acetico dal quale, per aggiunta di etere petrolico, si ottengono dei prismetti incolori e splendentissimi che fondono a 143-144°.

I risultati dell'analisi sono i seguenti:

I. gr. 0,2350 di sostanza diedero gr. 0,3622 di CO_2 e gr. 0,0840 di H_2O.

II. gr. 0,3154 di sostanza fornirono gr. 0,2070 di AgBr.

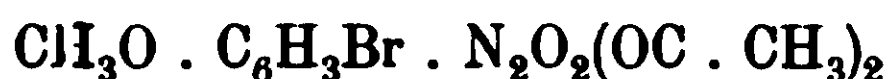
In cento parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	42,03	—	41,81
H	3,82	—	3,83
Br	—	27,96	27,87

Questi numeri sono in accordo con quelli voluti dalla formola

$$C_{10}H_{11}Br . N_2O_3 .$$

2) *Derivato diacetilico dell'α-diisonitrosobromoanetolo*

$$CH_3O . C_6H_3Br . N_2O_2(OC . CH_3)_2$$

Si preparò sciogliendo l' α-diisonitrosobromoanetolo in anidride acetica a caldo. Trattando quindi con carbonato sodico si ottiene un liquido denso che dopo un certo tempo si rapprende in una massa semisolida. Si lava parecchie volte, per decantazione con acqua, quindi si ridiscioglie in alcool e la soluzione si riprecipita con acqua.

La cristallizzazione di questa sostanza è piuttosto difficile essendo solubilissima negli ordinari solventi. Dall' alcool diluito si può avere in forma di aghetti sottili che fondono a 101-102°. Ma dalle soluzioni alcooliche anche diluite il composto viene prestamente alterato, per tanto preparai la sostanza che sottoposi all'analisi, sciogliendo della diossima purissima in anidride acetica e lasciando svaporare la soluzione nel vuoto. La sostanza si depositò sotto forma di una crosta bianchissima a struttura finamente cristallina. Una determinazione di azoto mi diede per risultato i numeri seguenti i quali conducono alla formola

$$C_{14}H_{15}Br . N_2O_5 .$$

Gr. 0,3202 di sostanza svolsero cc. 21 di azoto a 16° e 756 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
N	7,74	7,55

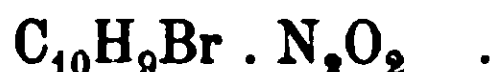
3) *Azione dell'alcool sul diacetato del diisonitrosobromoanetolo.*

Anche questo diacetato, come il corrispondente dell'α-diisonitroanetolo è caratterizzato dalla sua instabilità e tendenza a tra-

sformarsi nell' anidride della diossima dal quale è derivato e che si può anche ottenere per riduzione del perossido del diisonitrosobromoanetolo con stagno ed acido cloridrico.

Una soluzione infatti di questo diacetato lasciata a sè per lo spazio di una notte si trasformò quasi completamente in un composto che fonde a 73-74° come il furazano del bromoperossido e il composto bromurato che si è visto potersi avere dal furazano del perossido di diisonitrosoanetolo per trattamento con bromo.

L'analisi diede numeri che vanno d' accordo con quelli richiesti dalla formola

$$C_{10}H_9Br \,.\, N_2O_2 \quad .$$

Gr. 0,1954 di sostanza diedero gr. 0,1365 di AgBr.

In cento parti :

	trovato	calcolato
Br	29,76	29,74

4) *Ossidazione dell' α-diisonitrosobromoanetolo.*

Trattando questa sostanza sciolta in potassa con ferrocianuro potassico ebbi un precipitato bianco che dall'alcool, in cui, anche a caldo, era poco solubile, cristallizzò in piccoli aghetti fusibili a 109-110° come quelli del diisonitrosobromoanetolo che si prepara per azione del bromo sul diisonitrosoanetolo.

La seguente determinazione di bromo, che diede numeri in armonia con quelli che sono voluti dalla formola

$$C_{10}H_9Br \,.\, N_2O_3 \quad ,$$

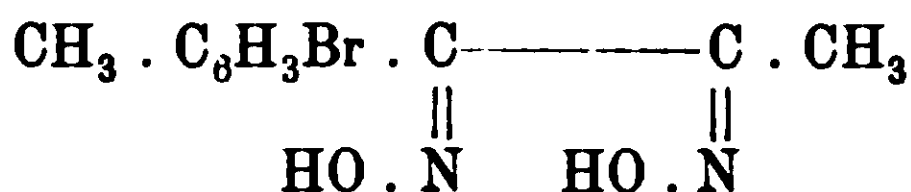
ne conferma l'identità.

Gr. 0,2926 di sostanza diedero gr. 0,1935 di AgBr.

In cento parti :

	trovato	calcolato
Br	28,10	28,07

5) *β-diisonitrosobromoanetolo*

$$\begin{array}{l} CH_3 \,.\, C_6H_3Br \,.\, C \text{———} C \,.\, CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad\; \| \\ \qquad\qquad\quad HO \,.\, N \quad HO \,.\, N \end{array}$$

Anche l' α-diisonitrosobromoanetolo per azione del calore passa

in un isomero che fonde a temperatura più elevata. Questo isomero si può preparare facilmente scalcando per alquanto tempo in un bagno ad olio e alla temperatura del punto di fusione l'α-diossima del bromoperossido d'anetolo. Dopo che la massa si è fusa in un liquido bruno la si vede gradatamente solidificare. Per purificarla conviene trattarla con alcool in cui è pochissimo solubile adoperando anche un po' di nero animale.

Questo per esportare le materie coloranti che sempre si formano nel processo di isomerizzazione anche quando la diossima che si adopera è purissima. In questo modo il prodotto si mostra in forma di piccole scaglie bianche che fondono a 190°.

L'analisi diede numeri che conducono alla formola

$$C_{10}H_{11}Br . N_2O_3 .$$

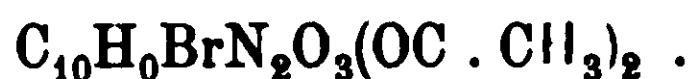
I. gr. 0,2450 di sostanza diedero gr. 0,3762 di CO_2 e gr. 0,0938 di H_2O.

II. gr. 0,2564 di sostanza diedero gr. 0,1690 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	41,88	—	41,81
H	4,25	—	3,83
Br	—	28,04	27,87

6) *Derivato diacetilico del β-diisonitrobromoanetolo.*

$$C_{10}H_0BrN_2O_3(OC . CH_3)_2 .$$

Si ha questo diacetato sciogliendo il β-diisonitrosobromoanetolo in anidride acetica, scacciando l'eccesso di questa con carbonato sodico. Si separa così una massa vischiosa che rapidamente diventa solida. Raccolta su filtro e accuratamente lavata viene cristallizzata dall'alcool e si ha sotto forma di aghetti bianchi che fondono a 130-131°.

La segueute determinazione di azoto prova che anche questo composto ha la formola

$$C_{14}H_{15}Br . N_2O_5 .$$

Gr. 0,2236 di sostanza diedero cc. 15 di azoto a 20°,5 e 754 mm.

In cento parti:

	trovato	calcolato
N	7,77	7,55

7) *Ossidazione del β-diisonitrosobromoanetolo.*

Anche questa diossima rigenera, per azione del prussiato rosso, il perossido dal quale è derivata.

Operando nel modo che si ebbe occasione di ricordare già parecchie volte si ottiene un precipitato bianco che, quando sia cristallizzato da alcool, si presenta in piccoli aghetti che fondono a 109-110°.

Una determinazione di bromo diede numeri che concordano coi richiesti dalla formola

$$C_{10}H_9Br . N_2O_3$$

e dimostra quindi che il composto in questione altro non è che perossido del diisonitrosobromoanetolo.

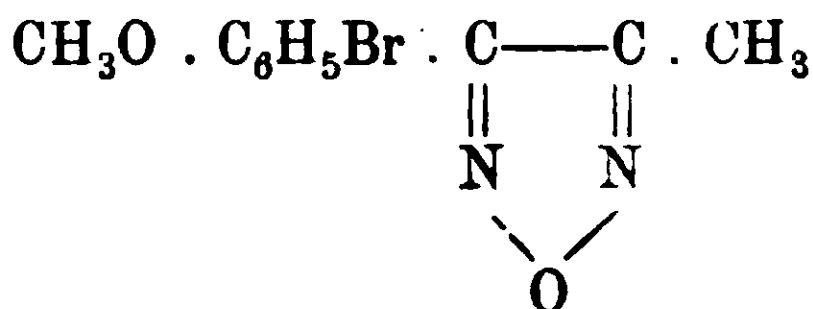
Gr. 0,2902 di sostanza produssero gr. 0,1908 di AgBr.

In cento parti:

	trovato	calcolato
Br	27,98	28,07

b) Riduzione con stagno ed acido cloridrico.

Anidride del diisonitrosobromoanetolo

```
CH3O . C6H5Br . C——C . CH3
                ||    ||
                N     N
                 \   /
                   O
```

Questo prodotto si ottiene operando nell'identico modo che conviene seguire per prepararo l'anidride del diisonitrosoanetolo.

Identico pure è il processo mediante il quale si riesce a purificarlo dalle tracce di perossido inalterate perchè, anche questo, per

azione della potassa alcooliea, dà un altro composto solubile negli alcali che non ho ulteriormente studiato ma che è, con ogni probabilità, un isomero analogo a quello che, per mezzo sempre delle soluzioni alcooliche di potassa, si può avere dal perossido del diisonitrosoanetolo.

L' anidride del diisonitrosobromoanetolo cristallizza dall' alcool sotto forma di aghetti bianchi aggruppati a sfera i quali fondono a 73-74°. È perfettamente identica pertanto al composto che si ottiene per azione del bromo sull'anidride dell'α-diisonitrosoanetolo. Colla formola

$$C_{10}H_9Br . N_2O_2$$

che spetterebbe al composto vanno d' accordo i numeri trovati all'analisi.

I. gr. 0,2134 di sostanza diedero gr. 0,3494 di CO_2 e gr. 0,0724 di H_2O.

II. gr. 0,1950 di sostanza diedero gr. 0,1365 di AgBr.

In 100 parti :

	trovato		calcolato
	I.	II.	
C	44,61	—	44,61
H	3,77	—	3,32
Br	—	29,72	29,74

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Univrsità, luglio 1898.

Sulla paracotoina;

memoria di G. CIAMICIAN e P. SILBER.

(*Giunta il 15 luglio 1893*).

Per rendere completo lo studio sulle sostanze che si sono rinvenute nella corteccia di *Paracoto*, rimaneva ancora a determinare la natura chimica della *paracotoina*. Essa è, come si vede, l'unico

termine di questa serie di corpi, del quale è ancora sconosciuta la costituzione:

Idrocotoina: $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_5$.
Protocotoina: $C_6H_2(OCH_3)_2OH \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$.
Metilidrocotoina o *Benzoilidrocotone:* $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$.
Metilprotocotoina o *Ossileucotina:* $C_6H_2(OCH_3)_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(O_2CH_2)$.
Leucotina: miscuglio di metilidrocotoina e metilprotocotoina.
Paracotoina: $C_{19}H_{12}O_6$.

Dopo l'esperienza fatta colla cosidetta *leucotina* dovette essere prima di tutto nostro compito quello di assicurarci se la *paracotoina* fosse realmente una specie chimica, per determinarne poi con sicurezza la composizione e la formola. Le difficoltà che si incontrano nel fare questo primo passo nello studio di questa, che a buon dritto può dirsi nuova sostanza, sono tali che noi non osiamo affermare d'averle completamente superate. La formola trovata da Iobst e Hesse è, come si vedrà, senza dubbio inesatta, ma quella che noi proponiamo ha solamente un alto grado di probabilità, senza essere del tutto sicura.

Anche questa volta il prodotto greggio proveniva dalla fabbrica di E. Merck; il suo aspetto e le sue proprietà corrispondevano perfettamente con quelle descritte da Iobst e Hesse per la paracotoina [1]. Noi abbiamo purificato il composto per cristallizzazioni dall'alcool e dal benzolo. Nel primo caso dopo 12 cristallizzazioni ottenemmo una sostanza che fondeva a 150-151°, nel secondo dopo 7 successive cristallizzazioni il punto di fusione era a 149-151°. Iobst e Hesse danno il punto di fusione del loro prodotto a 152°.

Le analisi ci dettero i seguenti risultati:

I. 0,2290 gr. di sostanza, purificata dall'alcool, dettero 0,5574 gr. di CO_2 e 0,0840 gr. di H_2O.

II. 0,2032 gr. di sostanza, purificata dal benzolo, dettero 0,4975 gr. di CO_2 e 0,0714 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	I.	II.
C	66,38	66,77
H	4,08	3,90

[1] Liebig's Annalen der Chemie **199**, pag. 31 e seguenti.

che non coincidono con quelli trovati da Iobst e Hesse e perciò non concordano colla loro formola :

$$C_{19}H_{12}O_6 .$$

	trovato da Iobst e Hesse				calcolato per $C_{19}H_{12}O_6$
C	67,02	67,42	67,49	67,40	67,85
H	3,91	3,87	3,79	3,85	3,57

Per assicurarci della purezza del nostro prodotto ed al caso per liberarlo da materie estranee che avesse potuto contenere, noi tentammo di ottenere qualche suo derivato. La paracotoina non dà sventuratamente nè prodotti acetilici nè benzoilici, non contiene l'ossimetile e sembra non essere in grado di combinarsi coll'idrossilammina. Bollita con potassa acquosa si scioglie con parziale decomposizione perchè, come già osservarono Iobst e Hesse e come trovammo anche noi, si formano piccole quantità di quella sostanza che essi chiamarono " paracumaridrina „ e che è, come ora si sa, l'*acetopiperone*,

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . CO . CH_3 .$$

Per ebollizione coll'alcali però la parte maggiore della paracotoina si trasforma secondo i due citati autori nell'acido paracotoinico, ma questa sostanza per la difficoltà con cui cristallizza, Iobst e Hesse analizzarono una polvere amorfa e gialla, si presta ancor meno del prodotto primitivo ad un esame diretto a stabilirne con sicurezza la composizione e la formola.

Noi abbiamo trovato che la paracotoina è in grado di addizionare l'acido bromidrico. Introducendo p. es. 1 gr. di sostanza, ridotta in finissima polvere, in un vaso a tappo smerigliato, contenente circa 10 cc. di acido bromidrico fumante (soluzione acquosa) ed agitando energicamente, il liquido va colorandosi in bruno e dopo poco tempo si rapprende il tutto in una massa semisolida di aghetti gialli. Questi filtrati e seccati su calce viva nel vuoto vanno perdendo a poco a poco l'acido, per cui il bromidrato formatosi non è analizzabile. Esso servì invece opportunamente per confermare la composizione della sostanza primitiva. A questo scopo venne trattato con acqua, che immediatamente lo scompone, ed il prodotto formatosi fu cristallizzato dall'alcool. Si riottenne così la paraco-

toina in squamette gialle, fusibili a 151-152°, che all'analisi dettero numeri poco diversi da quelli ottenuti col prodotto purificato per cristallizzazioni dal benzolo e dall'alcool.

Tutte queste analisi conducono alla formola :

$$C_{12}H_8O_4,$$

che noi, anche in seguito ad altre esperienze che descriviamo più avanti, riteniamo come la più probabile espressione della composizione chimica della paracotoina.

I. sostanza cristallizzata dall'alcool.

II. sostanza cristallizzata dal benzolo.

III. 0,1576 gr. di sostanza, riottenuta dal bromidrato, dettero 0,3840 gr. di CO_2 e 0,0518 gr. di H_2O.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per la
	I.	II.	III.	formola $C_{12}H_8O_4$
C	66,38	66,77	66,45	66,66
H	4,08	3,90	3,65	3,70

Questa formula venne confermata anche dalle determinazioni del peso molecolare della paracotoina eseguite coi due metodi del Beckmann. Il prodotto purificato per cristallizzazioni dall' alccol dette col metodo del punto di congelamento in soluzione acetica il seguente risultato :

concentrazione	abbassamento osservato	peso molecolare
0,9553	0°,19	196

Siccome la paracotoina è poco solubile nel benzolo e nell' acido acetico, abbiamo fatto una determinazione col metodo ebulliometrico in soluzione di acetone, impiegando il prodotto riottenuto dal bromidrato :

concentrazione	innalzamento termometrico	peso molecolare
1,775	0°,115	250

La formola $C_{12}H_8O_4$ richiede un peso molecolare di

216.

La paracotoina purificata nei modi descritti presenta le proprietà che le vennero attribuite da Iobst e Hesse. Si scioglie nell'etere, nel cloroformio, nell' alcool bollente, nell' acetone, nel benzolo, e nell'acido acetico glaciale, ma non troppo abbondantemente. Anche l'acqua ne scioglie all'ebollizione, ma come pel trattamento a caldo con gli alcali avviene, anche in questo caso una parziale scomposizione, perchè la soluzione bollente emette vapori di acetopiperone.

Dinitroparacotoina.

Quasi tutte le esperienze descritte in questa Memoria sono state fatte nell' intento di confermare la formola della paracotoina da noi proposta. A questo scopo si presta assai bene il prodotto che si ottiene per azione dell'acido nitrico. Iobst e Hesse osservarono la formazione di un derivato nitrico senza esaminarlo ulteriormente. Se si scioglie a poco a poco la paracotoina nell'acido nitrico concentrato (d = 1,42) impiegando 10 cc. di acido per ogni gramma di sostanza e si riscalda la soluzione rossobruna formatasi, per qualche minuto a b. m., si ottiene per raffreddamento una massa gialla, cristallina, che è un derivato binitrico della paracotoina. La purificazione di questa sostanza non è scevra di difficoltà; si raggiunge lo scopo cristallizzando il prodotto prima dall' acetone, in cui è molto solubile, e poi dal benzolo o dall' acido acetico glaciale. Si ottengono così aghi d'un giallo dorato, che fondono a 195°.

La loro composizione corrisponde bene alla formola :

$$C_{12}H_6(NO_2)_2O_4 ,$$

che viene in questo modo a rendere più probabile quella del composto primitivo.

I. 0,2072 gr. di sostanza dettero 0,3569 gr. di CO_2 e 0,0394 gr. di H_2O.

II. 0,1544 gr. di sostanza dettero 0,2644 gr. di CO_2 e 0,0320 gr. di H_2O.

HI. 0,1544 gr. di sostanza svolsero 12 cc. di azoto, misurati a 9° e 759 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{12}H_6N_2O_8$
C	46,97	46,70	—	47,06
H	2,11	2,29	—	1,96
N	—	—	9,43	9,15

La dinitrocotoina è solubile facilmente nell'acetone, etere acetico, etere ordinario e nell'acido acetico glaciale, si scioglie meno nell'alcool e nel benzolo e quasi punto nell'acqua.

Bromoparacotoina.

Iobat e Hesse ottennero per azione del bromo sulla paracotoina sciolta nel cloroformio un composto d' addizione colorato in rosso scarlatto, che facilmente si altera perdendo acido bromidrico. Per la sostanza seccata a 100°, che aveva così acquistato un colore *ver de cromo* (sic) gli autori arriverebbero alla formola:

$$C_{38}H_{21}Br_3O_{12} ,$$

che apparisce assai poco verosimile. Iobst e Hesse osservarono che il loro composto bromurato, bollito con potassa, dà l'acetopiperone come la paracotoina.

Noi abbiamo ripetuto l' esperienza di questi autori arrivando a resultati alquanto diversi, come era facile a prevedersi. Trattando una soluzione cloroformica di paracotoina al 10 per cento raffreddata a 0°, con bromo in eccesso, questo viene assorbito originando subito un precipitato giallo carico. Il composto così ottenuto è certamente un *prodotto di addizione*, ma tanto instabile che non potè essere analizzato; all'aria perde spontaneamente acido bromidrico anche filtrandolo rapidamente. Noi l'abbiamo trattato perciò direttamente con soluzione di anidride solforosa ed ottenemmo così una sostanza bianca, che venne cristallizzata dall' alcool, in cui è poco solubile. Il composto di addizione si trasforma così in una monobromoparacotoina, che si separa dall'alcool in grossi cristalli di splendore adamantino, fusibili a 200-201°.

L'analisi conduce alla formola:

$$C_{12}H_7BrO_4 ,$$

sebbene il composto contenga un lieve eccesso di bromo.

I. 0,2572 gr. di sostanza dettero 0,4582 gr. di CO_2 e 0,0640 gr. di H_2O.

II. 0,2822 gr. di sostanza dettero 0,1841 gr. di AgBr.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per la formola $C_{12}H_7BrO_4$
	I.	II.	
C	48,58	—	48,82
H	2,76	—	2,37
Br	—	27,76	27,11

Anche il nostro prodotto possedeva la proprietà di emettere vapori di *acetopiperone* nella scomposizione con potassa. Il bromo non è dunque contenuto in quella parte della molecola della paracotoina, cbe, per ebollizione con gli alcali, dà origine a questo composto.

Azione della fenilidrazina.

La fenilidrazina non agisce sulla paracotoina in soluzione acetica, riscaldandola però senza solvente con questo reattivo si ottiene un nuovo prodotto. Noi abbiamo scaldato 2 gr. di paracotoina con un eccesso di fenilidrazina in un tubo d'assaggio per 3 minuti di un bagno di lega. Sciogliendo la massa, che non è punto più colorata per l'avvenuta reazione, in acido acetico glaciale e versando la soluzione nell' acqua, si forma un abbondante precipitato fioccoso, gialliccio, che venne fatto cristallizzare dall'alcool. Si ottengono così dei mammelloncini bianchi, composti da aghetti minutissimi, che fondono a 200-201°. La loro soluzione alcoolica ha una debole fluorescenza azzurra.

L'analisi condusse alla formola :

$$C_{24}H_{22}N_4O_3 \ .$$

I. 0,1905 gr. di sostanza dettero 0,4844 gr. di CO_2 e 0,0936 gr. di H_2O.

II. 0,1150 gr. di sostanza svolsero 13,2 cc. d'azoto, misurati a 7° e 750 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{24}H_{22}N_4O_3$
	I.	II.	
C	69,35	—	69,56
H	5,46	—	5,31
N	—	13,47	13,52

Ammettendo per la paracotoina la formola assai probabile $C_{12}H_8O_4$, si potrebbe spiegare la formazione del corpo ora descritto colla seguente uguaglianza:

$$C_{12}H_8O_4 + 2C_6H_5NH \cdot NH_2 = H_2O + C_{24}H_{22}N_4O_3 \,.$$

Azione dell'anilina.

In modo simile alla fenilidrazina agisce anche l'anilina, ma senza che in questo caso si elimini acqua. L'operazione venne eseguita nello stesso modo; solamente l'ebollizione venne continuata più a lungo, cercando però che il liquido rimanga poco colorato. Il prodotto venne cristallizzato dall'alcool e forma mammelloni bianchi, composti da aghi, che fondono a 162°.

L'analisi dette numeri conformi alla formola:

$$C_{24}H_{22}N_2O_4 \,.$$

I. 0,1752 gr. di materia dettero 0,4587 gr. di CO_2 e 0,0903 gr. di H_2O.

II. 0,2037 gr. di materia svolsero 12,3 cc. d'azoto, misurati a 14° e 759,5 mm.

III. 0,1253 gr. di sostanza, proveniente da un'altra preparazione, svolsero 7,5 cc. d'azoto, misurati a 12°,2 e 761,7 mm.

In 100 parti:

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	71,40	—	—	71,64
H	5,72	—	—	5,47
N	—	7,08	7,19	6,96

L'anilide or descritta si sarebbe formata per addizione di due molecole di anilina:

$$C_{12}H_8O_4 + 2C_6H_5NH_2 = C_{24}H_{22}N_2O_4 \,.$$

Azione della potassa.

S'è detto più avanti che la paracotoina viene scissa parzialmente già per ebollizione con liscivia di potassa con produzione di acetopiperone; la maggior parte del prodotto rimane però sciolto nel liquido e combinato all'alcali in forma di quel compoeto che Iobst e Hesse chiamarono acido paracotoinico e che noi non siamo riusciti ad ottenere allo stato di sufficiente purezza. Un' analoga scomposizione avviene anche per ebollizione con potassa alcoolica: in questo modo non si forma l'acetopiperone ma dal liquido alcalino può ottenersi ugualmente una materia acida, simile a quella che si produce con la potassa acquosa.

Fondendo la paracotoina con potassa avviene invece un' azione più profonda e si ottiene segnatamente *acido piperonilico.* Iobst e Hesse protraendo troppo oltre la fusione descrivono la formazione d'acido protocatecico, acido formico e di una materia carboniosa. — Noi abbiamo impiegato 5 parti di potassa in bastoncini per 1 di paracotoina, riscaldando fino che la massa fusa si era fatta bruna ed incominciava lo svolgimento di idrogeno. Da principio si notano facilmente, al loro odore caratteristico, i vapori di acetopiperone, che si svolgono per azione dell' alcali. I prodotti della fusione sono, come s' è detto, principalmente l' acido piperonilico, che venne riconosciuto al suo punto di fusione 228° ed a tutte le altre sue proprietà, e secondariamente l' acido protocatecico. Noi non ebbimo materie carboniose; oltre all' acido formico notammo la presenza di acidi grassi più complessi (acido butirrico ?).

La paracotoina contiene dunque senza dubbio il residuo dell'acido piperonilico e la sua formola può scriversi perciò nel modo seguente:

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . C_5H_3O_2 .$$

Se in essa sia contenuto un carbonile chetonico—e ciò darebbe facile spiegazione al formarsi di acetopiperone,

$$(CH_2O_2)C_6H_3 . CO . CH_3—$$

non possiamo affermare con sicurezza. La paracotoina ci sembra essere un composto di natura lattonica, in cui, se è esatta la formola da noi proposta, la catena laterale $—C_5H_3O_2—$ dovrebbe

contenere due doppi legami. Ciò viene reso probabile anche dalla sua attitudine a formare prodotti di addizione con bromo e coll'acido bromidrico. Senza dubbio la paracotoina è un interessante composto, che per le sue proprietà chimiche si scosta assai dagli altri derivati contenuti nella corteccia di *paracoto;* il suo prezzo alquanto elevato non ci permette però per ora di continuarne lo studio.

Dimetilparacotoina.

Questa singolare sostanza si ottiene per azione del joduro di metile sulla paracotoina in presenza di potassa. Diciamo singolare composto, perchè in esso i due metili non sono contenuti in forma d' ossimetile o almeno non sono dosabili col metodo di Zeisel; la dimetilparacotoina non dà joduro metilico per riscaldamento con acido jodidrico.

La preparazione di questo nuovo composto si fa sciogliendo 10 gr. di paracotoina in una soluzione di 15 gr. di potassa deacquificata, in 75 cc. d' alcool metilico ed aggiungendo al liquido colorato in bruno, raffreddato a 0^{0}, 45 gr. di joduro di metile. Il pallone contenente il miscuglio viene connesso ad un refrigerante munito a sua volta d'un tubo di vetro, che pesca per circa 40 cm. nel mercurio. La reazione incomincia spontaneamente ed è anzi troppo violenta se non si mantiene raffreddato esternamente il recipiente. Dopo qualche ora si incomincia a scaldare lentamente a b. m. ed in fine si porta all'ebollizione il liquido contenuto nel pallone. La reazione si compie in 4 o 5 ore. Dopo questo tempo si trova che la soluzione alcoolica s' è quasi scolorata e che s' è deposto del joduro potassico. Si distilla l' alcool e si tratta il residuo con acqua. Il precipitato resinoso, che si forma, ha un odore speciale, perchè contiene una materia oleosa, che noi non abbiamo studiata ulteriormente, la quale resta nelle prime acque madri. Per purificare la dimetilparacotoina, si fa cristallizzare il prodotto greggio dall' alcool. Si ottengono in questo modo dei bellissimi cristalli, splendenti, colorati in giallo, che fondono a 141^{0} e sono privi di odore. Il rendimento è soddisfacente.

L'analisi del nuovo corpo conduce alla formola:

$$C_{14}H_{12}O_4 \ .$$

0,1783 gr. di sostanza dettero 0,4489 gr. di CO_2 e 0,0805 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	68,66	68,85
H	5,02	4,92

che trovò conferma in una determinazione del peso molecolare fatta in soluzione acetica.

concentrazione	abbassamento osservato	peso molecolare
1,0552	$0^0,165$	249

La formola $C_{14}H_{12}O_4$ richiede 244.

Questo corpo contiene, come risulta dalla sua composizione, due metili in più della paracotoina, ma essi non sono evidentemente legati per ossigeno in forma eterea; cercando di dosarli col metodo di Zeisel s'ebbe resultato negativo.

La dimetilparacotoina è solubile nell'alcool, nell'etere, nell'acido acetico glaciale e nel benzolo massime a caldo; nell'acqua è insolubile. Dall'alcool dà facilmente grossi cristalli bene sviluppati dei quali il nostro amico Prof. G. B. Negri dell'Università di Genova fece un assai accurato e completo studio cristallografico. Dobbiamo alla sua gentilezza i dati che trascriviamo quì sotto.

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 2,1771 : 1 : 0,6159$$
$$\beta = 88^0,43' \, ^1/_2 .$$

Forme osservate: (001), (101), (210), (111), ($\bar{1}$11), (321).

Combinazioni osservate in ordine di maggior frequenza:

1ª (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}$11) (321).

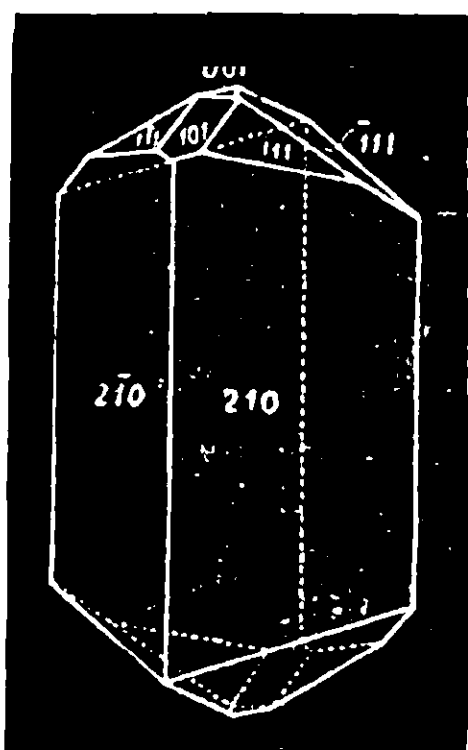
2ª (101) (210) (111) ($\bar{1}$11) (321).

3ª (001) (101) (210) (111) ($\bar{1}$11).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
111 : 101	30°,21′ — 30°,89′	30°,30′	•	8
111 : $\bar{1}11$	27 ,02 ½— 27 ,08	27 , 05	•	4
111 : $\bar{1}\bar{1}1$	68 ,14 — 68 ,15	68 ,14 ½	•	4
210 : $2\bar{1}0$	94 ,45 ½ – 95 ,08 ½	94 ,55	94°,50′	6
210 : $\bar{2}10$	84 ,50 — 85 ,15	85 ,06	85 ,10	7
$\bar{1}11$: 001	34, 07 — 34 ,25	34 ,17	34 ,17	5
111 : 001	38 ,52 — 34 ,07	33 ,59	83 ,57	4
001 : 101	15 ,33 — 15 ,42	15 ,40	15 ,42	6
111 : $1\bar{1}1$		61 ,00	61 ,00	1
101 : $\bar{1}11$	42 ,50 ½— 42 ,57 ½	42 ,5[illegible]	42 ,58	4
$\bar{1}11$: $\bar{1}\bar{1}1$	61 ,37 — 61 ,46	61 ,39	61 ,35	5
$\bar{2}10$: $\bar{1}11$	58 ,07 ½— 58 ,27 ½	58 ,20	58 ,26	5
210 : 111	56 ,32 ½— 57 ,06	56 ,56	57 ,03	10
210 : 101	78 ,15 — 78 ,29	78 ,25	78 ,36 ½	6
210 : $\bar{1}11$	76 ,16 — 76 ,52	76 ,30	76 ,41	5
210 : 001	88 ,55 ; 88 ,46	88 ,50 ½	89 ,08	2
321 : 210	33 ,52 — 34 ,09	34 ,05	34 ,14	4
321 : 111	22 ,44 — 22 ,51	22 ,48	22 ,49	4
321 : $3\bar{2}1$		85 ,36	85 ,46	1
321 : $\bar{1}11$	45 ,15 — 45 ,05	45 ,12	45 ,18	4
$3\bar{2}1$: 210		99 ,56	100 ,06	1
321 : 101	47 ,55 ; 47 ,56	47 ,55 ½	48 , 01	2
321 : $1\bar{1}1$	76 ,28 — 76 ,32	76 ,30	76 ,39	2
321 : 001		55 ,40	55 ,44	1
$\underline{\bar{1}0\bar{1}}$: $\bar{1}11$	30 ,56 ; 30 ,52	30 ,54	30 ,52	2
$\bar{1}11$: $\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$		2 ,27	2 ,03	1
$\underline{00\bar{1}}$: $\bar{1}11$		33 ,10	33 ,18	1
$1\bar{1}1$: $\underline{1\bar{1}\bar{1}}$		61 ,30	61 ,20	1
101 : $\underline{\bar{1}\bar{1}\bar{1}}$	44 ,40 ; 44 ,39	44 ,39 ½	44 ,22	2
101 : $\underline{00\bar{1}}$		18 ,42	18 15	1

I cristalli di un bel color giallo di solfo assumono talvolta nel senso della maggiore estensione, asse delle *y*, dimensioni, che superano un centimetro; sono trasparenti con splendore vitreo, che passa al grasso, specialmente sopra le facce di frattura coincide; fragili, non presentano piani di sfaldatura, per quanti tentativi siano stati fatti.

La scalfittura è bianca.

L'abito cristallino è variabile; spesso i cristalli sono tabulari secondo due facce parallele di (210), raramente le facce di quest' ultima forma possiedono uguale estensione. Le facce di $(\bar{1}11)$ sono generalmente dominanti sopra quelle di (111), (101), (001), (321), però non è raro il caso di riscontrare cristalli, in cui queste ultime forme mostrano facce bene sviluppate e qualche rara volta dominanti anche sopra le $(\bar{1}11)$. La forma (321) è rappresentata in quasi tutti i cristalli osservati da due facce parallele soltanto; qualche rara volta offre facce ampie e lucenti.

I cristalli sono spesso terminati da facce soltanto ad una estremità dell' asse delle *z*. In generale le facce di tutte le forme, salvo qualche eccezione, riflettono immagini semplici e nette.

Interessanti sono i geminati, piuttosto rari, il piano di geminazione è parallelo a (100). Sono sempre terminati da facce soltanto ad una estremità dell'asse *z* ed in modo tale, che non mi è riuscito di riscontrarne neppure uno che offrisse angoli rientanti.

Sopra 210 un piano di massima estinzione forma, a luce bianca, con *z* verso l'angolo piano $[210 : 2\bar{1}0] : [210 : 321]$, in media, un angolo di $11^0,46'$.

Attraverso le facce di (210) osservasi forte pleocroismo, avendosi nei cristalli più grossi un colore giallo pallidissimo, appena percettibile quando la sezione principale del polarizzatore coincide col piano di massima estinzione di sopra menzionato, ed un colore giallo intenso, tendente all'aranciato, normalmente a questa direzione.

La dimetilparacotoina si scioglie nell'acido solforico concentrato con colorazione verde, che poi si fa brunastra; per aggiunta di acqua si ottiene un precipitato biancastro. Coll'acido nitrico dà un

nitroderivato, che si ottiene trattando la dimetilparacotoina con acido nitrico concentrato e versando il liquido bruno nell' acqua. È un precipitato che si purifica assai difficilmente.

La fenilidrazina sembra non essere in grado di reagire colla dimetilparacotoina. Nè in soluzione acetica, nè bollendo direttamente la sostanza con fenilidrazina si riesce ad ottenere un derivato idrazinico. In entrambi i casi si ritorna al composto primitivo.

La dimetilparacotoina dà coll' acido bromidrico, saturo a 0°, un prodotto d'addizione assai instabile. Col bromo si comporta in modo analogo. Trattando a freddo una soluzione cloroformica con bromo si ottiene un precipitato d'un colore rosso mattone, ma tanto alterabile da non potersi analizzare. Con acido solforoso si fa subito bianco ed il prodotto, cristallizzato dall'alcool, dà i soliti cristalli gialli, che fondono a 141°, del composto primitivo. Trattando la soluzione cloroformica di paracotoina a caldo con bromo si svolge acido bromidrico, ma anche in questo caso non si ottiene un prodotto di sostituzione. Svaporando il liquido resta indietro una materia bruna e resinosa, che per trattamento con alcool diventa solida e per azione dell'anidride solforosa perde il suo colore bruno. La materia così ottenuta, fatta cristallizzare dall'alcool, dà cristalli esenti di bromo, che fondono a 141° e che hanno la decomposizione e le proprietà della sostanza primitiva.

0,2074 gr. di sostanza dettero 0,5230 gr. di CO_2 e 0,0928 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{14}H_{12}O_4$
C	68,77	68,85
H	4,97	4,91

Anche in questo caso evidentemente si forma come prodotto principale un bromuro, che per azione dell'anidride solforosa perde tutto l'alogeno, ripristinando la dimetilparacotoina.

Assai interessante è infine il comportamento di questa sostanza colla potassa. Bollendo p. es. 3 gr. di materia con 50 cc. di liscivia di potassa al 25 per cento, la dimetilparacotoina va sciogliendosi nel liquido alcalino, ma nello stesso tempo si nota un odore aldeidico nei vapori emessi dal liquido bollente e la formazione d' un olio pesante e denso, che si va raccogliendo in fondo al pallone. Distillando con vapore acqueo, passa in principio un olio d' odore aldeidico simile a quello dell'aldeide tiglica, ma poi a poco a poco il prodotto che distilla assieme all'acqua si solidifica, trasforman-

dosi in una massa bianca e cristallina. Il rendimento di quest'ultima è soddisfacente, da 3 gr. di metilparacotoina impiegata se ne ottennero circa 2 gr. — Questo composto si purifica facilmente dall'etere petrolico e lo si ottiene così in cristalli privi di colore, che fondono a 38°,5. Esso ha la formola: $C_{10}H_{10}O_3$, come lo dimostra la seguente analisi:

0,1354 gr. di materia dettero 0,3350 gr. di CO_2 e 0,0672 gr. di H_2O.

In 100 parti:

	trovato	calcolato
C	67,47	67,41
H	5,59	5,62

e tutte le proprietà d'una sostanza ottenuta l'anno scorso da Angeli [1], per prolungata ebollizione del perossido del diisonitrosoisosafrolo con acido acetico e zinco. Questa sostanza, per la sua formazione e per il suo comportamento, essa è un chetone, non può avere secondo Angeli che una delle due seguenti formolo di struttura:
$(CH_2O_2).C_6H_3.CH_2.CO.CH_3$ oppure $(CH_2O_2).C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$.

Il Dott. Angeli preferisce la prima, senza però volere con ciò escludere la seconda Noi crediamo che la seconda formola sia più conforme al prodotto in questione, perchè solo questa dà facilmente ragione della sua formazione dalla dimetilparacotoina. Nello stesso modo come la paracotoina dà l'*acetopiperone*: $(CH_2O_2).C_6H_3.CO.CH_3$, si ottiene dalla dimetilparacotoina, il suo omologo, che sarà perciò probabilmente il *propiopiperone* o *omoacetopiperone*, come lo chiamò Angeli, $(CH_2O_2).C_6H_3.CO.CH_2.CH_3$.

La formazione di questo interessante composto sta in buona armonia col fatto, che la paracotoina assume per azione del joduro di metile due residui metilici, i quali non si trovano legati in forma eterea nella sua molecola; evidentemente devono essere legati al carbonio.

Oltre all' acetoomopiperone sembra formarsi, per azione della potassa sulla dimetilparacotoina, l' aldeide sopra accennata ed un acido, che resta naturalmente nel liquido alcalino. Non ci fu possibile di ottenere questi due ulteriori prodotti di scissione in quantità sufficiente per caratterizzarli chimicamente e determinarne la composizione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Genarale della R. Università, Giugno 1893.

[1] Gazz. chim. ital. XXII, II, 181.

Sopra alcuni prodotti di trasformazione dell' acido α-ammino-valerianico normale (1);

di A. MENOZZI e A. PANTOLI.

(*Giunta il 16 luglio 1893*).

L'acido α-ammino-valerianico normale, dal quale abbiamo ottenuto le sostanze che formano argomento di questa Nota, lo abbiamo preparato per sintesi, partendo dall'aldeide butirrica normale e facendola reagire successivamente con acido cianidrico e con ammoniaca alcoolica, e poscia saponificando il nitrile risultante con acido cloridrico. Si ebbe così il cloridrato dell' ammino-acido, che fu separato dal cloruro ammonico a mezzo di trattamento con alcool assoluto; e dal cloridrato si ottenne l'ammino acido trattando con ossido d' argento umido. Il prodotto fu purificato mediante cristallizzazione da alcool diluito.

I prodotti di trasformazione, di cui vogliamo ora riferire, li abbiamo ottenuti sottoponendo l' ammino-acido alla reazione scoperta or sono 13 anni dal prof. Körner e da uno di noi, la quale permette di passare dagli ammino-acidi della serie grassa, ad acidi non saturi, privi di azoto, e contenenti l' egual numero di atomi di carbonio. Con detta reazione si è riusciti a passare dall' acido aspartico al fumarico, dalla tirosina all' acido metilparacumarico, dalla leucina ad un acido deidroisobutilacetico $C_6H_{10}O_2$, dall'α-alanina, all'acido acrilico, dall'acido α-ammino-butirrico norm. all'acido α-crotonico, come è stato riferito in diverse note presentate a questo consesso (2).

Abbiamo trattato l' acido α-ammino-valerianico normale con joduro metilico in presenza di potassa, impiegando 3 mol. di joduro e 3 di idrato potassico, per una di ammino-acido.

In tali condizioni, a fianco di joduro potassico si forma il

Joduro e sale potassico dell'acido α-trimetil-ammino valerianico

(1) Alla denominazione di ammido-acido, usata finora, abbiamo sostituita quella proposta recentemente di ammino-acido.

(2) Körner e Menozzi, Rendiconti del R. Istituto Lombardo, 1880, 1881, 1883 e 1887.

normale, composto che si può separare dal joduro potassico, tirando a secco il liquido, e trattando con alcool assoluto. Il prodotto è molto solubile nell'alcool assoluto caldo, e per raffreddamento si depone in lunghi aghi bianchi riuniti a fiocchi. È solubilissimo nell'acqua e molto igroscopico. Dà le reazioni generali degli alcaloidi.

Per la sua composizione e per le trasformazioni di cui è suscettibile, e di cui si dirà in appresso, il prodotto corrisponde alla formola:

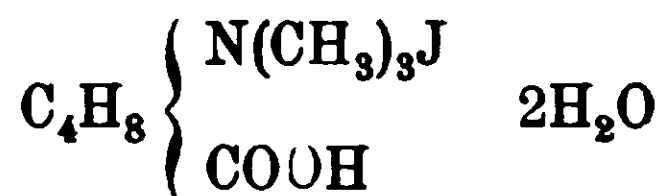
$$C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_3J \\ COOK \end{array} \right. .$$

L'analisi ha dato questi risultati:

	trovato	calcolato
J	38,98 %	39,05 %
K	11,94 %	12,02 %

Trattando questo prodotto in soluzione acquosa con soluzione di jodio in acido jodidrico, si precipita un olio pesante, che dopo qualche tempo si rapprende in una massa cristallina di color verde metallico, costituita dal *perjoduro* della base corrispondente al prodotto di cui sopra. Questo perjoduro si raccolse, si lavò con acqua, si sospese nell'acqua e si trattò con idrogeno solforato. Il liquido incolore separato dal solfo, e concentrato a piccolo volume, depone dei cristalli molto sviluppati, stabili all'aria, facilmente solubili nell'acqua, specie a caldo, solubili anche nell'alcool. Essi sono costituiti dal

Joduro dell'acido α-trimetilammino valerianico normale, o(joduro della betaina dell'acido α-ammino valerianico normale). Al tubetto fondono a 181-182°, contengono 2 mol. di acqua di cristallizzazione, corrispondendo alla formola:

$$C_4H_8 \left\{ \begin{array}{l} N(CH_3)_3J \\ COOH \end{array} \right. \quad 2H_2O$$

come risulta dai seguenti dati analitici:

	trovato	calcolato
H_2O %	11,16	11,14
J %	39,23	39,31
N %	4,44	4,38

Il signor Carlo Riva, del Laboratorio mineralogico dell'Università di Pavia, ha studiato cristallograficamente questa sostanza, e ci ha comunicato i seguenti risultati :

Sistema cristallino : monoclino.

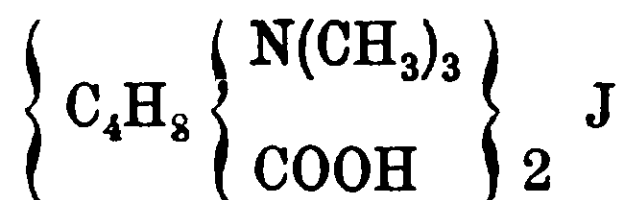
Costanti cristallografiche :

$$a : b : c = 1,4852 : 1 : 1,2459$$
$$\beta = 80^0,33' .$$

Forme osservate :

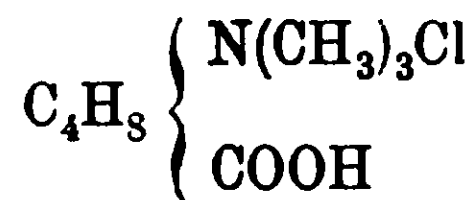
[100] [310] [110] [001] [$\bar{1}$01] [011] [211] [$\bar{2}$11]

Questa sostanza si depone da soluzioni acquose contenenti acido jodidrico, come sono quelle risultanti dalla scomposizione del perjoduro; ma se essa si cristallizza da alcool, allora si ha un prodotto che si separa in cubi, solubili in alcool bollente, poco in alcool freddo, corrispondente alla formula :

$$\left\{ C_4H_8 \left\{ \begin{matrix} N(CH_3)_3 \\ COOH \end{matrix} \right. \right\}_2 J$$

come si scorge da questi dati analitici :

	trovato	calcolato
J %	28,40	28,41
C %	43,06	42,95
H %	7,61	8,05

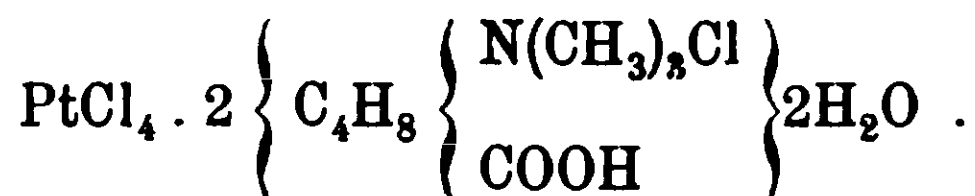
Dal primo dei due joduri abbiamo ottenuto per doppia scomposizione con cloruro di argento il cloruro dell'ac. α-trimetilamminovalerianico normale, della formula :

$$C_4H_8 \left\{ \begin{matrix} N(CH_3)_3Cl \\ COOH \end{matrix} \right.$$

il quale dalle soluzioni acide d'acido cloridrico si depone in piccoli prismi, trasparenti, molto solubili nell'acqua ed anche nell' alcool.

Trattando questo cloruro con cloruro platinico, abbiamo ottenuto

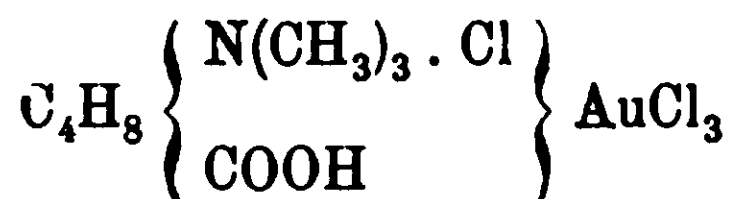
il *cloroplatinato* corrispondente in prismi di color giallo aranciato, contenenti 2 molecole di acqua di cristallizzazione che si eliminano a 100°; fonde a 219°.

L'analisi di questo sale ha dimostrato che la sua composizione corrisponde alla formola :

$$PtCl_4 . 2 \left\{ C_4H_8 \left\{ \begin{matrix} N(CH_3)_3Cl \\ COOH \end{matrix} \right\} 2H_2O \right. .$$

Le determinazioni del platino e dell' acqua di cristallizzazione hanno dato infatti :

	trovato	calcolato
Pt °/₀	25,98	25,46
H_2O °/₀	4,73	4,71

Il *cloroaurato,* ottenuto dal cloruro della base con cloruro d'oro, si depone in lamine gialle, poco solubili nell'acqua fredda, anidre, fusibili a 160°. Esso ha la formula :

$$C_4H_8 \left\{ \begin{matrix} N(CH_3)_3 . Cl \\ COOH \end{matrix} \right\} AuCl_3$$

come risulta dalla determinazione dell'oro, la quale ha dato :

	trovato	calcolato
Au °/₀	39,10	39,37

Scomposizione dell' acido α-trimetil-ammino valerianico normale.

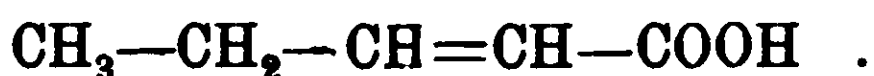
Il joduro e sale potassico descritto superiormente lo abbiamo trattato in soluzione acquosa con ossido d'argento umido, abbiamo separato il joduro di argento, poi il liquido, fortemente alcalino, contenente l'idrato e sale potassico del prodotto, lo abbiamo concentrato, e da ultimo scaldato a bagno d' olio. Quando la temperatura raggiunse i 120° cominciò un abbondante sviluppo di trimetilammina. Finito questo svolgimento, si acidificò con acido solforico diluito. Si separò così un olio di odore pungente, somigliante a quello dell'acido α-crotonico. Per avere un prodotto puro

si distillò con vapore, ii distillato acido si saturò con carbonato sodico, la soluzione si concentrò a piccolo volume, poi il sale sodico si scompose con acido solforico. L'acido si raccolse alla superficie, sotto forma di olio incolere, che fu separato, lavato e indi rettificato due volte.

L'acido ottenuto è l'*acido propiliden-acetico* (acido 2 pentenico, secondo la nuova nomenclatura) della formula:

$$C_5H_8O_2 \quad ,$$

la cui costituzione è data dallo schema:

$$CH_3{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}COOH \quad .$$

Lo studio delle proprietà di questo acido ci ha dimostrato che esso bolle a 194–195°; che anche a—16° rimane liquido; che a 0° è più pesante dell'acqua, mentre a temperatura ordinaria è più leggero. Ecco i risultati da noi avuti pel peso specifico:

a	0°	1,0074
»	15°	0,9921
»	20°	0,9904
»	50°	0,9550

L'acido è abbastanza solubile nell'acqua, come si scorge da questi dati:

100 di acqua a 20° sciolgono gr. 6,2997 di acido,

ossia:

1 p. di acido si scioglie in p. 15,89 di acqua a 20°.

L'analisi elementare ha fornito questi risultati:

	trovato	calcolato per $C_5H_8O_2$
C %	60,18	60,00
H %	7,95	8,00

Questo acido è stato ottenuto da altri per altra via [1]. I nostri

[1] Komnenos, Liebig's Annalen **218**, 116. — Zincke, Küster, Berichte der deut. chem. Gesellschaft, **22**, 494. — Ott, Berichte, id., id., **24**, 2601.

dati, intorno alla proprietà, specialmente quelli rispetto al peso specifico, non coincidono completamente con quelli ottenuti da altri chimici. Le differenze però non sono tali da mettere dubbio sulla identità della sostanza, la quale è poi confermata dallo studio dei sali, di cui vogliamo riferire brevemente.

L' acido si unisce coll' acido bromidrico concentrato, dando un acido bromurato.

Il *sale di calcio* dell'acido ottenuto, si separa in begli aghi riuniti a fiocchi, facilmente solubili nell' acqua; più solubili a freddo che a caldo; contenenti una mol. di acqua di cristallizzazione.

L'analisi del sale seccato all'aria ha dato:

	trovato	calcolato per $(C_5H_7O_2)_2Ca \cdot H_2O$
Ca	15,41	15,63
H_2O	7,42	7,03

Il *sale di cadmio*, preparato con acido e carbonato di cadmio, si depone da soluzioni molto concentrate in lamine splendenti. Esso corrisponde alla formula $(C_5H_7O_2)_2Cd \cdot H_2O$.

Il *sale di rame*, si separa dalla soluzione azzurra in prismi di color verde-azzurro, si scompone a 170^0.

Il *sale di bario*, si presenta in piccoli aghi facilmente solubili nell'acqua calda.

La scomposizione del prodotto della metilazione dell'acido α-ammino valerianico normale, non procede però completamente nel modo risultante da quanto è sopra esposto. Oltre la trimetilammina e l'acido non saturo descritto, si forma anche, in piccola quantità, un ossiacido, che resta pure come sale potassico, a fianco di quello non saturo, dopo lo svolgimento della trimetil-ammina. Quest' ossiacido lo abbiamo estratto con etere dal liquido da cui fu separato l'acido volatile non saturo mediante distillazione con vapore.

Lo studio del sale di zinco di questo acido ci ha dimostrato non essere altro che l' acido α-ossivalerianico normale, preparato per sintesi da uno di noi e descritto da alcuni anni [1].

Milano. Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola sup. di Agricoltura.

[1] A. Menozzi, Gazz. chim. ital. 1884.

Azione del β-naftolo e dell'α- e β-naftilammina sulle aldeidi nitrobenzoiche;

nota di MENOTTI ZENONI.

(*Giunta il 23 luglio 1893*).

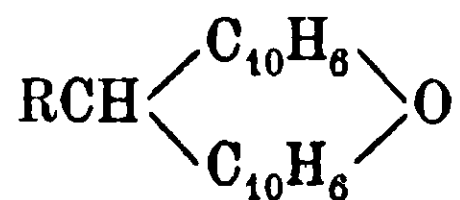
Claus e Trainer ([1]) studiarono pei primi l' azione dell' aldeide acetica sui naftoli in soluzione eterea, in presenza di acido cloridrico, e pervennero al risultato che l'*α-naftolo* dà luogo ad un vero prodotto di condensazione, cioè all'*etiliden-di-α-naftolo*, mentre, nelle stesse condizioni, il *β-naftolo* dà luogo ad un composto del tipo acetalico. Claisen ([2]) studiò poi più minutamente l' azione delle aldeidi sui naftoli e riuscì, nel corso dello studio, ad ottenere diversi prodotti che spiegano meglio l' andamento della reazione. Egli dimostrò che, in alcuni casi, non si formano veri prodotti di condensazione, ma composti generalmente detti acetalici del tipo:

$$RCH(OC_{10}H_7)_2$$

i quali, in un'ulteriore fase della reazione, si trasformano nei rispettivi isomeri

$$RCH(C_{10}H_6OH)_2$$

e, per eliminazione di una molecola d' acqua, nelle corrispondenti anidridi :

$$RCH\begin{matrix}\diagup C_{10}H_6 \diagdown \\ \diagdown C_{10}H_6 \diagup\end{matrix}O$$

Fu anche possibile trasformare i composti acetalici nei prodotti di condensazione propriamente detti.

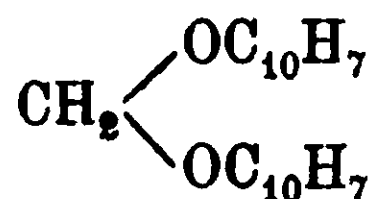
Per l' azione dell' aldeide benzoica sui due naftoli si rese manifesta una diversità di comportamento, in quanto che l'*α-naftolo* dà luogo al *benzilidendi-α-naftolo* solubile negli alcali , mentre col

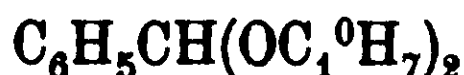
([1]) Berl. Ber. XIX, 3009.

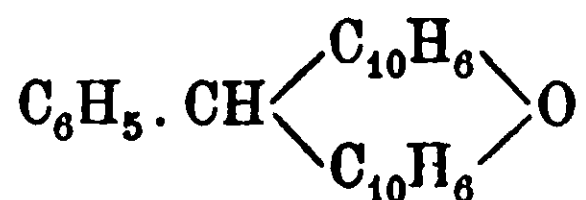
([2]) Berl. Ber. XIX, 3316. — Ann. der Chem. 233.

β-*naftolo*, nelle stesse condizioni, si ha il composto acetalico e la corrispondente anidride.

Recentemente Hosaeus [1] e Abel [2], studiando l'azione del β-*naftolo* sull'aldeide formica, in soluzione acetica e in presenza di acido cloridrico, pervennero ad un β-*dinaftolmetano* $CH_2(C_{10}H_6OH)_2$ che pei caratteri fisici e chimici differisce dall'isomero etere

$$CH_2\begin{cases} OC_{10}H_7 \\ OC_{10}H_7 \end{cases}$$

ottenuto da Koelle [3] per azione del joduro di metilene sul naftolato sodico. Essi non riuscirono però ad ottenere, per eliminaziane d' una molecola d' acqua, l' *anidride* o, seguendo ia denominazione del Claisen, l'*ossido* corrispondente, come si ottiene invece dall'etere *benzalglicol*-β-*dinaftilico*

$$C_6H_5CH(OC_{10}H_7)_2$$

che per riscaldamento a 210° o per ebollizione, in soluzione acetica, con acido cloridrico e solforico, si trasforma nell'ossido benzaldinaftilico

$$C_6H_5 . CH\begin{cases} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{cases}O$$

Davanti a questi risultati non mi sembrò fuor di proposito studiare il comportamento delle aldeidi nitrobenzoiche col β-naftolo, per vedere se la condensazione avvenisse nel senso osservato per l' aldeide formica, ovvero in quello dell' aldeide benzoica, e se, in ogni caso, fosse possibile passare ai corrispondenti derivati anidrici.

Ortonitrobenzaldeide e β-*naftolo.*

Grammi 1,5 di ortonitrobenzaldeide e gr. 2,8 di β-*naftolo*, sciolti in 30 cc. di acido acetico glaciale e addizionati di 2 cc. di acido

(1) Berl. Ber. XXV, 3213.
(2) Berl. Ber. XXV, 3477.
(3) Berl. Ber. XIII, 1954.

cloridrico fumante, si lasciarono a sè per due giorni alla temperatura di 0°.

Nel liquido che si fa prima giallo, poi bruno, non si nota formazione di cristalli. Se all' acido cloridrico si sostituisce, come condensante, l' acido solforico concentrato, nello spazio di 5 o 6 ore si deposita una massa cristallina che raccolta, lavata e ricristallizzata dall'acido acetico ovvero da una miscela di cloroformio e di ligroina fonde a 207°. Il composto puro, seccato in stufa a circa 100° diede all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,222 di sostanza diedero gr. 0,0979 di H_2O e gr. 0,6255 di CO_2.

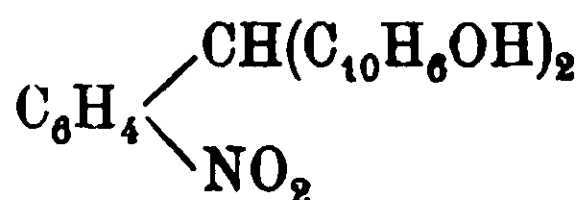
Gr. 0,3214 di sostanza svolsero cc. 8 di azoto alla temperatura di 14° e alla pressione di 760 mm.

In 100 parti:

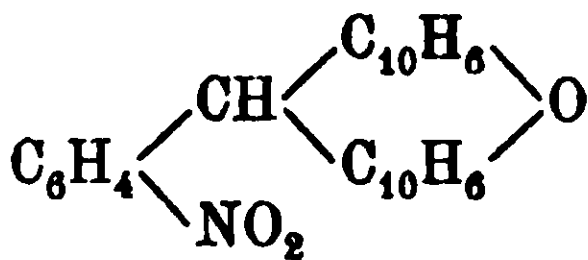
	trovato	calcolato per $C_{27}H_{19}O_4N$
C	76,84	76,95
H	4,89	4,51
N	3,02	3,32

Il nuovo composto è insolubile nella benzina e nella ligroina, poco solubile nell'alcool, solubile nell'etere, nel cloroformio e nell'acetone. È pochissimo solubile nella potassa diluita a freddo: si scioglie però a caldo e, raffreddandosi, la soluzione abbandona una sostanza gialla, fioccosa che, per la sua grande instabilità non ho potuto purificare ed analizzare ma che è, secondo ogni probabilità, il composto naftol-alcalino, perchè la sua soluzione acquosa, scomposta cogli acidi diluiti o con una corrente di CO_2 rigenera la sostanza primitiva fondente a 207°.

Per decidere se il nuovo composto fosse di costituzione fenolica od eterea l'ho messo a reagire con anidride acetica, ma, per ebollizione con questo reattivo la massa si altera gradatamente e si resinifica. La formazione del derivato alcalino rende tuttavia più probabile pel nuovo composto la costituzione fenolica e quindi la formola

$$C_6H_4\begin{cases} CH(C_{10}H_6OH)_2 \\ NO_2 \end{cases}$$

ed il nome di *ortonitrobenzal-β-dinaftolmetano*.

Un tentativo fatto per ottenere l'*ossido* corrispondente alla formola

$$C_6H_4 \langle {CH \langle {C_{10}H_6 \atop C_{10}H_6} \rangle O \atop NO_2}$$

diede buoni risultati. Se infatti si riscalda, all' ebollizione, per pochi minuti, la soluzione acetica di β-*naftolo* e di aldeide *ortonitrobenzoica*, in presenza di acido solforico concentrato, il liquido si annerisce per una parziale carbonizzazione della sostanza, ma, per raffreddamento, si separano dei bellissimi cristallini aciculari di color verde pallido. Questi raccolti su filtro, lavati prima con acido acetico, poi con potassa diluita, infine con acqua e seccati, non fondono: oltre i 250⁰ imbruniscono e accennano a scomporsi.

L'analisi elementare, eseguita sul prodotto seccato nel vuoto sa H_2SO_4 condusse ai seguenti risultati:

Gr. 0,1963 di sostanza diedero gr. 0,0805 di H_2O e gr. 0,5785 di CO_2.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{17}O_3N$
C	80,37	80,39
H	4,55	4,24

L'ossido così ottenuto è pochissimo solubile nei solventi comuni, affatto insolubile, anche all'ebollizione, nei liquidi alcalini.

Metanitrobenzàldeide e β-naftolo.

La condensazione, in questo caso, avviene anche per l' azione dell'acido cloridrico concentrato. Gr. 1,5 di m-n-benzaldeide e gr. 2,8 di β-naftolo, sciolti in 30 cc. di acido acetico glaciale e addizionati di 2 cc. di HCl fumante si lasciarono a sè per un giorno, a bassa temperatura. La massa cristallina che si deposita, raccolta, lavata e ricristallizzata da una miscela di acido acetico e di acetone, ovvero di cloroformio e di ligroina fonde a 184⁰.

Una determinazione di azoto, eseguita pel prodotto seccato nel vuoto su H_2SO_4 fornì i seguenti numeri:

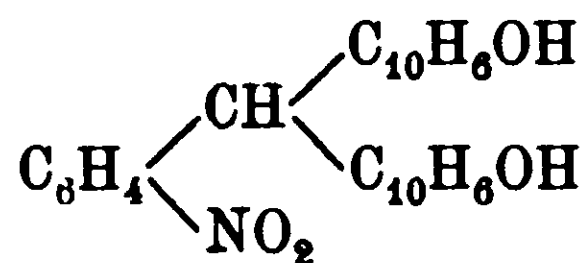
Gr. 0,227 di sostanza svolsero cc. 6,2 di azoto alla temperatura di 13⁰ e alla pressione di 763 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{19}O_4N$
N	3,24	3,32

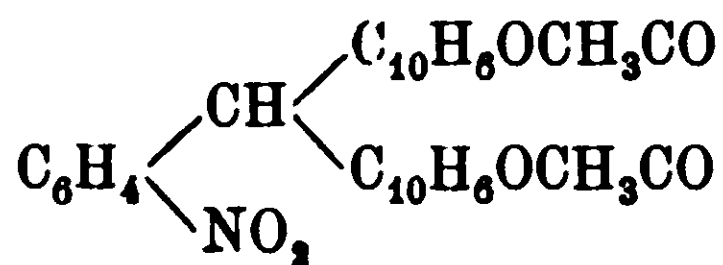
Il composto così ottenuto è solubile nell'etere, solubilissimo nell' alcool, insolubile nella benzina e nella ligroina. È pochissimo solubile nella potassa a freddo, solubile invece a caldo; dalla soluzione si separa, per raffreddamento, una sostanza cristallizzata in bellissime pagliuzze di color giallo d'oro a riflessi metallici, che all'aria e in contatto ai reattivi comuni si altera con straordinaria facilità e che non ho potuto per questo analizzare. Anche quì, secondo ogni probabilità, si tratta del composto naftol-alcalino perchè la soluzione acquosa di tale prodotto, scomposta cogli acidi diluiti o con una corrente di CO_2 rigenera la sostanza primitiva che fonde a 184°.

Il comportamento poi di quest' ultima coll' anidride acetica (per cui si ottiene un derivato acetilico) viene a confermare di più la ipotesi che ad essa spetti la formola

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}C_{10}H_6OH\\C_{10}H_6OH\end{array}\right.\\NO_2\end{array}\right.$$

ed il nome di *metanitrobenzal-β-dinaftolmetano.*

Infatti gr. 1,5 di sostanza, disciolti in 20 gr. di anidride acetica si riscaldarono all' ebollizione per circa 8 ore. Per raffreddamento si separa una massa bianca, cristallina, che raccolta e lavata prima con acqua alcalina, poi con acqua distillata, si mostrò diversa, per il punto di fusione e pei caratteri chimici dalla sostanza primitiva. Il prodotto così ottenuto fonde a 242° ed è pochissimo solubile anche a caldo negli ordinari solventi.

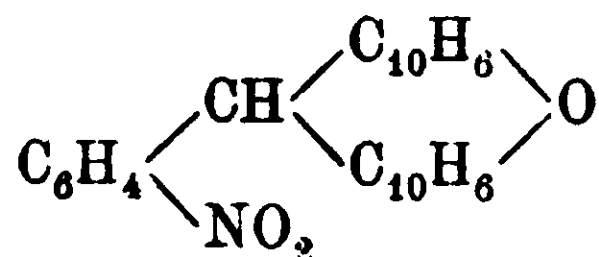
L'analisi elementare, eseguita sul prodotto seccato nel vuoto su H_2SO_4, diede numeri che concordano con quelli richiesti dalla formola di un derivato diacetilico.

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}CH\left\langle\begin{array}{l}C_{10}H_6OCH_3CO\\C_{10}H_6OCH_3CO\end{array}\right.\\NO_2\end{array}\right.$$

Gr. 0,2107 di sostanza diedero gr. 0,0948 di H_2O e gr. 0,569 di CO_2.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{31}H_{23}O_6N$
C	78,21	73,66
H	4,99	4,55

Facendo bollire in soluzione acetica e in presenza di H_2SO_4 concentrato il prodotto di condensazione dell'aldeide metanitrobenzoica col β-naftolo [1], ho potuto ottenere, per raffreddamento, l'ossido corrispondente :

$$C_6H_4 \begin{cases} CH \begin{cases} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{cases} O \\ NO_2 \end{cases}$$

sotto forma di squame bianche argentine che fondono a 220° [2]. Il nuovo prodotto è poco solubile nell'alcool, nella benzina e nell'etere; solubilissimo, anche a freddo, nell' acetone. Esso è affatto insolubile nella potassa e si conserva inalterato dopo ebollizione con anidride acetica.

L'analisi elementare, eseguita sul composto cristallizzato da una miscela di alcool e di acetone e seccato nel vuoto, su H_2SO_4, fornì i seguenti numeri :

Gr. 0,1995 di sostanza diedero gr. 0,0805 di H_2O e gr. 0,5882 di CO_2.

(1) Volendo, per via indiretta, accertare la natura chimica di questo prodotto, ho cercato di preparare *l'etere metanitrobenzal-β-dinalftilico* per doppia decomposizione del *β-naftolato sodico* col *cloruro metanitrobenzalico*. Ma queste due sostanze riscaldate (in soluzione alcoolica) a ricadere, ovvero in tubi ohiusi alla temperatura di 100°, non accennano a reagire.

Elevando la temperatura oltre i 100° nel liquido alcoolico (imbrunito per parziale carbonizzazione della massa) si separa una sostanza amorfa, nerastra, insolubile nei eomuni solventi, sulla quale non ho creduto conveniente di proseguire le mie ricerche.

(2) Questo composto è identico a quello che il prof. Bertoni ottenne fondendo il β-naftolo coll'aldeide metanitrobenzoica in presenza di acido solforico alcoolizzato (Vedi Boll. Farmaceut. XXXII, pag. 705). Detto oomposto, dal prof. Bertoni per altro non ulteriormente studiato, presenta quindi un'eccezione a tutti gli altri casi da lui osservati, in cui la condensazione fra aldeidi nitrate e fenoli (prescindendo dal variabile rapporto numerico delle molecole) forniva sempre prodotti di natura fenolica e costantemente amorfi.

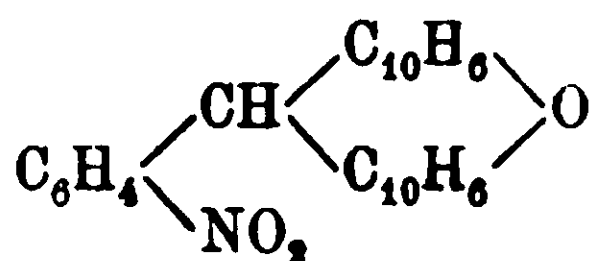
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{17}O_3N$
C	80,41	80,39
H	4,48	4,24

Paranitrobenzaldeide e β-naftolo.

Come l'aldeide *orto* anche la paranitrobenzoica non si condensa col β-naftolo, in soluzione acetica a freddo, per l' intervento dell'HCl fumante Nel liquido abbandanato a sè anche per parecchi giorni non si manifesta indizio alcuno di cristallizzazione. Nello stesso liquido invece, sottoposto a riscaldamento, si separa, tosto che è raggiunto il punto di ebollizione, una massa cristallina costituita da piccoli aghi gialli, lucenti. Era prevedibile che la sostanza ottenuta in simili condizioni dovesse essere l' ossido corrispondente al prodotto di condensazione.

L'analisi elementare e una determinazione di azoto eseguita sul prodotto seccato nel vuoto, su H_2SO_4, diedero infatti cifre concordanti colla formola

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6 \\ C_{10}H_6 \end{matrix}\right\rangle O \\ NO_2 \end{matrix}\right.$$

Gr. 0,275 di sostanza diedero gr. 0,1116 di H_2O e gr. 0,808 di CO_2.
Gr. 0,2311 di sostanza svolsero cc. 6,4 di azoto alla temperatura di 10° e alla pressione di $773^{mm},5$.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{17}O_3N$
C	80,13	80,39
H	4,50	4,51
N	3,35	3,47

L'ossido così ottenuto è difficilmente solubile nei comuni solventi, insolubile, anche all'ebollizione, nei liquidi alcalini; non è attaccato dall' anidride acetica. Non fonde e solo oltre i 260° accenna a scomporsi imbrunendo.

Se alla soluzione acetica di p-n-benzaldeide e di β-naftolo si aggiunge, come condensante, l' H_2SO_4 invece dell' HCl, anche a

freddo, dopo qualche ora si comincia a notare la formazione di cristalli che raccolti e lavati apparvero, per le loro proprietà fisiche e chimiche, assai simili a quelli ottenuti con HCl a caldo e precedentemente descritti.

Anch'essi, come i primi, non fondono, sono difficilmente solubili nei comuni reattivi, insolubili, anche a caldo, nella potassa; inattaccati dall'anidride acetica.

Anche l'analisi elementare diede cifre che si avvicinano a quelle richieste dalla formola dell'*ossido*.

Gr. 0,241 di sostanza diedero gr. 0,1034 di H_2O e gr. 0,706 di CO_2.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{17}O_3N$
C	79,89	80,39
H	4,76	4,24

Coll' aldeide paranitrobenzoica non si avrebbe dunque (almeno nelle condizioni suesposte) il prodotto intermedio, ma solo il prodotto ultimo della reazione.

Da quanto ho sopra riferito posso dunque riassumere:

1° Che le aldeidi nitrobenzoiche non si comportano ugualmente col β-naftolo così rispetto ai prodotti forniti, come rispetto al condensante richiesto per la reazione.

2° Che fu sempre possibile ottenere le anidridi corrispondenti ai prodotti di condensazione propriamente detti.

II.

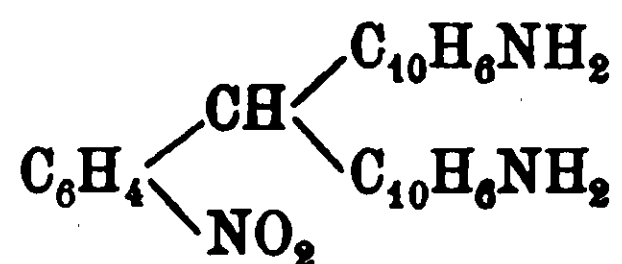
Naftilammina (α e β) e aldeidi nitrobenzoiche.

La reazione fra la naftilammina (α e β) e le aldeidi nitrobenzoiche, in soluzione di acido acetico glaciale, avviene rapidamente a freddo, senza l'intervento di alcun condensante.

Grammi 2,8 di α-naftilammina sciolti in acido acetico glaciale si riunirono a gr. 1,5 di aldeide m-n-benzoica pure disciolta in acido acetico. Agitando fortemente il liquido, questo si rapprende in una massa solida, cristallina, di colore giallo intenso. La sostanza raccolta su filtro, lavata con acqua fino a reazione neutra e ricristallizzata ripetutamente dall' alcool fonde regolarmente a 102-103°. È solubilissima nell' etere e nel cloroformio, poco solu-

bile nella ligroina da cui si ottiene pure cristallizzata, sotto forma di laminette gialle.

Una determinazione di azoto, eseguita sul prodotto cristallizzato dall'alcool e seccato nel vuoto, su H_2SO_4, diede cifre concordanti con quelle richieste dalla formola

$$C_6H_4 \begin{cases} CH \begin{cases} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_6NH_2 \end{cases} \\ NO_2 \end{cases}$$

Gr. 0,242 di sostanza svolsero cc. 20,6 di azoto alla temperatura di 19^0 e alla pressione di 762^{mm},8.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{27}H_{21}O_2N_3$
N	9,81	10,02

Nello stesso modo e con altrettanta facilità si ottengono la *para* e l'*ortonitrobenzal-α-naftilammina*, non che i prodotti analoghi corrispondenti alla *β-naftilammina* che descriverò brevemente.

Paranitrobenzal-α-naftilammina, cristalli aciculari, gialli, a riflessi sericei, poco solubili nell' alcool e nell' acido acetico, solubili nell'etere; p. f. 161-162^0.

Ortonitrobenzal-α-naftilammina, cristalli aciculari di color giallo verdastro, poco solubili nell'alcool, nella ligroina e nell'acido acetico, solubili nell'etere e nel cloroformio p. f. 119-120^0.

Metanitrobenzal-β-naftilammina , cristalli di color giallo chiaro, poco solubili nell'alcool e nella ligroina, solubili, anche a freddo, nell'etere e nel cloroformio p. f. 90-91^0.

Ortonitrobenzal-β-naftilammina, cristalli di color giallo verdastro, si alterano molto facilmente alla luce; sono poco solubili nell'alcool e nella ligroina, solubilissimi nell'etere e nell'acetone p. f. 92-93^0.

Paranitrobenzal-β-naftilammina, cristalli aciculari di color giallo d'oro a riflessi sericei; solubili a caldo nell'alcool e nella ligroina, solubilissimi nell'etere e nell'acetone; p. f. 120-121^0.

Una determinazione di azoto eseguita su quest'ultimo prodotto, seccato nel vuoto, su H_2SO_4, condusse ai seguenti risultati :

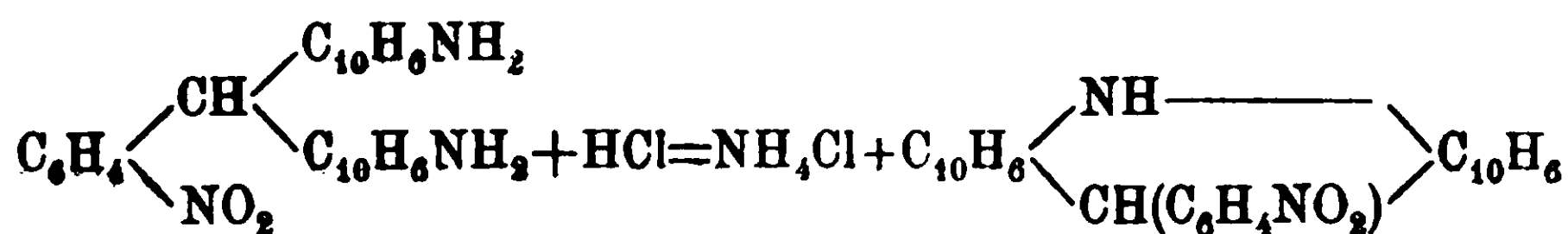
Gr. 0,2048 di sostanza svolsero cc. 18,2 di azoto, alla temperatura di 26^0 e alla pressione di 762 mm.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{17}H_{21}N_2O_3$
N	9,87	10,02

Tutte le nitrobenzalnaftilammine si ottengono anche riscaldando all'ebollizione, in soluzione di alcool assoluto, le aldeidi nitrobenzoiche colle corrispondenti naftilammine. — Per raffreddamento e dopo un tempo più o meno lungo, si separano i composti cristallizzati descritti.

Ho cercato, per ultimo, di arrivare a un secondo composto di condensazione, corrispondente ad una *nitrofenilidronaftacridina*, derivante dalla nitrobenzalnaftilammina per eliminazione di ammoniaca:

$$C_6H_4\left<\begin{matrix}CH\left<\begin{matrix}C_{10}H_6NH_2\\C_{10}H_6NH_2\end{matrix}\right.\\NO_2\end{matrix}\right. + HCl = NH_4Cl + C_{10}H_6\left<\begin{matrix}NH\text{———}\\CH(C_6H_4NO_2)\end{matrix}\right>C_{10}H_6$$

Riscaldando infatti in soluzione alcoolica e in presenza di HCl fumante l'aldeide *metanitrobenzoica* colla *β-naftilammina*, si ottiene per raffreddamento, una massa cristallina, poco solubile nei comuni solventi e che fonde, irregolarmente, fra 150-160°.

Anche l'aldeide *orto* e la *paranitrobenzoica* fornirono, nelle stesse condizioni, dei prodotti cristallini che differiscono per il punto di fusione e per le proprietà chimiche dalle corrispondenti nitrobenzalnaftilammine.

Sostituendo alla β- l'α-naftilammina ottenni prodotti amorfi, polverulenti.

Ulteriori ricerche saranno dirette a confermare la costituzione chimica di queste sostanze.

Livorno. Laboratorio di Chimica generale e tecnologica della R. Accademia Navale. 19 Luglio 1893.

Sui prodotti di riduzione del benzilidrazone;

II. nota di ATTILIO PURGOTTI.

(*Giunta il 23 luglio 1893*).

In una mia nota precedente (¹) annunciai come per la riduzione del benzilidrazone avessi ottenuto una base a cui secondo i dati analitici si doveva assegnare la formola complessiva $C^{14}H^{15}N$.

Ho continuato in queste ricerche variando le condizioni di riduzione e le proporzioni di riducente per cercare di ottenere la difeniletilendiammina che costituiva lo scopo per cui avevo iniziato le mie esperienze.

Però in qualunque maniera io abbia operato ho ottenuto sempre i risultati già descritti e perciò mi sono limitato a studiare la base che sommariamente descrissi.

Nel preparare una notevole quantità di questa sostanza, impiegando rilevanti quantità di idrazone, ho notato un fatto sfuggitomi nelle mie prime ricerche, ossia la formazione di tenui quantità di dibenzile.

Infatti, distillando con vapor di acqua il prodotto della riduzione, alcalinizzato con soda, e trattando con acido cloridrico il liquido condensato, notai la separazione di una sostanza cristallina giallastra, insolubile in acqua, solubile in etere, mediocremente in alcool freddo.

Feci cristallizzare nell'alcool ed ottenni grossi cristalli prismatici lucenti, fusibili a 52°.

L'analisi fornì i seguenti risultati :

Sostanza gr. 0,173, CO^2 0,5849, H^2O 0,1214.

	trovato	calcolato per $C^6H^5-CH^2$ | $C^6H^5-CH^2$
C	92,19	92,30
H	7,79	7,69

La sostanza separata era dunque evidentemente del dibenzile.

(¹) Gazz. chim. XXII, 614.

In quanto alla preparazione della base $C^{14}H^{15}N$ non vi ha nulla di essenzialmente cambiato da quanto descrissi; solamente ho notato essere più conveniente trattare la base passata con il vapor di acqua anzichè con acido solforico, con acido cloridrico.

Ciò rende più facile la separazione dall'anilina che contemporaneamente si forma nella reazione.

Si evapora il liquido e si ottiene una massa di aghetti bruni che viene asciugata alla pompa e pressata fra carta bibula.

Sciogliendo in acqua bollente e trattando con un po' di nero animale si ottiene il cloridrato in cristalli bianchi perfettamente puri.

La base, messa in libertà con idrato di sodio e ripresa con etere, fu distillata e quasi tutto il prodotto passò fra 307-312°.

Il liquido nuovamente distillato bolliva senza decomposizione fra 310-311° alla pressione 750.

Il prodotto raccolto è di odore aromatico; appena distillato è incoloro ma diventa dopo qualche tempo leggermente paglierino.

Una determinazione di azoto confermò l'analisi precedentemente data.

Sostanza gr. 0,208, N cc. 12,8, P 750, T. 17°.

trovato	calcolato per $C^{14}H^{15}N$
7,04	7,11

La base dà reazione fortemente alcalina, esposta all'aria assorbe anidride carbonica trasformandosi in una massa solida e bianca.

Raffreddata con miscuglio di ghiaccio e sale non si solidifica ma diventa meno scorrevole e più densa.

Alla temperatura di circa 15° ne fu determinata la densità relativamente all'acqua e fu trovata uguale a 1,031.

Possiede le reazioni caratteristiche delle ammine primarie; poichè se riscaldata con cloroformio e potassa alcoolica sviluppa un odore nauseante proprio delle carbilammine.

Dà nettamente la reazione di Hofmann per la ricerca delle ammine primarie, poichè il prodotto della reazione del solfuro di carbonio sull'ammina riscaldato con nitrato di argento dette un precipitato di solfuro di argento con sviluppo della rispettiva essenza di senape, perchè si avvertiva evidentemente la presenza di una sostanza che irritava fortemente la mucosa nasale.

Si combina inoltre facilmente con l'etere ossalico dando l'ossammide che descriverò in seguito.

La base in discorso è leggermente solubile in acqua, solubilissima nell'alcool, nell'etere, cloroformio e solfuro di carbonio.

Non dà nessuna colorazione nè con dicromato di potassio ed acido solforico, nè con ipoclorito di sodio.

Cloridrato $C^{14}H^{15}NHCl$.

Si presenta sotto forma di piccoli aghi bianchi, poco solubili in acqua fredda, molto nella calda, solubili in alcool, fusibili a 242-243°.

L'analisi dette le cifre seguenti:

Sostanza gr. 0,4133, CO^2 1,088, H^2O 0,2596.

Sostanza gr. 0,5003, ClAg 0,3069.

	trovato	calcolato
C	71,78	71,94
H	6,97	6,85
Cl	15,16	15,20

Cloroplatinato $C^{28}H^{32}N^2PtCl^6$.

Si forma agevolmente aggiungendo cloruro di platino ad una soluzione acquosa calda di cloridrato. Si forma un precipitato giallo solubile in acqua bollente e che per raffreddamento fornisce delle pagliette giallo d'oro poco solubili in alcool freddo, assai nel caldo. Fonde a circa 188° e verso 210° imbruna decomponendosi.

Gr. 0,3034 fornirono di Pt gr. 0,0731.

	trovato	calcolato
Pt	24,09	24,19

Ossalato $(C^{14}H^{15}N)^2C^2O^4$.

Si forma allorchè si aggiunge ad una soluzione eterea della base la proporzione equivalente di acido ossalico pure disciolto in etere. Si ottiene un precipitato cristallino bianco, solubile in acqua ed alcool, fusibile a 158°.

Sostanza gr. 0,204, N cc. 10, P 752, T 14°.

trovato	calcolato
5,70	5,78

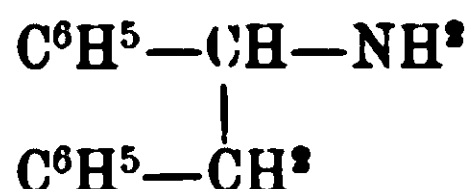
Picrato $C^{14}H^{15}N . C^6H^2(NO^2)^3OH$.

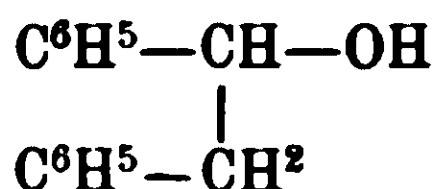
Ad una soluzione acquosa di cloridrato ne fu aggiunta una di picrato di sodio nelle proporzioni dovute.

Si ha un precipitato giallo, formato da minuti cristalli, poco solubili in acqua, assai in alcool. Fondono a 190°.

Costituzione della base.

Nella mia prima nota esprimeva l'idea che tenendo conto della derivazione, probabilmente alla base in esame dovesse assegnarsi la formola seguente :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH-NH^2 \\ \qquad\quad\;\; | \\ C^6H^5-CH^2 \end{array}$$

Per verificare se la mia ipotesi fosse giusta , vi bo fatto agire l'acido nitroso che, ove la formola prevista fosse la vera, avrebbe dovuto trasformare la base in fenilbenzilcarbinolo, sostanza già da tempo conosciuta e la cui struttura è la seguente :

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH-OH \\ \qquad\quad\;\; | \\ C^6H^5-CH^2 \end{array}$$

La previsione fu pienamente confermata.

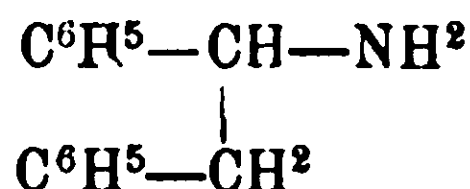
Infatti circa 3 gr. di cloridrato disciolti in acqua furono dibattuti con un eccesso di nitrito di argento. Si separò per filtrazione il cloruro formatosi ed il liquido venne riscaldato. Si ebbe un manifesto sviluppo gassoso e si separò un olio che per raffreddamento si rapprese in una massa cristallina brunastra. Questa pressata fra carta fu disciolta in alcool bollente ; la soluzione decolorata con nero animale fornì dei fini aghi, che per ulteriore cristallizzazione fusero costantemente a 62°.

L'analisi fornì le seguenti cifre :

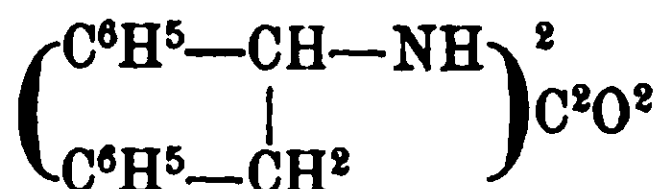
Sostanza gr. 0,1359, CO^2 0,4229, H^2O 0,088.

	trovato	calcolato per $C^6H^5—CH—OH$ / $C^6H^5—CH^2$ (structural formula: CH bonded to CH^2)
C	84,87	84,84
H	7,13	7,02

Tanto il punto di fusione quanto l' analisi confermano che si tratta del fenilbenzilcarbinolo, quindi non vi è alcun dubbio che la struttura della base non sia quella sopra indicata e cioè :

$$\begin{array}{l} C^6H^5—CH—NH^2 \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5—CH^2 \end{array}$$

Il nome che perciò le compete è quello di difeniletilammina simmetrica.

Difeniletilossammide.

$$\left(\begin{array}{l} C^6H^5—CH—NH \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5—CH^2 \end{array}\right)^2 C^2O^2$$

Fu preparato allorchè si trattava stabilire se la base era primaria.

Gr. 2 di difeniletilammina disciolti in etere furono mescolati con circa gr. 0,5 di etere ossalico.

Scaldai a bagno maria per circa un'ora e lasciai in riposo sino al giorno successivo. Si formò un agglomerato di cristalli bianchi che raccolti furono lavati con alcool. Cristallizzando dalla benzina si ottennero degli aghetti bianchi soffici, fusibili a 212°.

Gr. 0,1325 fornirono di N cc. 7,5, P 754, T 21°.

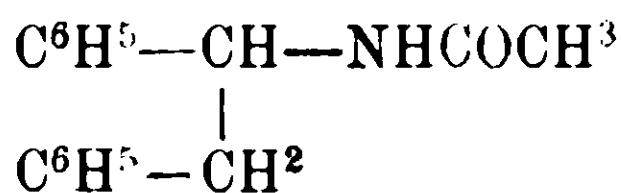
Gr. 0,304 dettero CO^2 0,8947, H^2O 0,1727.

	trovato	calcolato
C	80,26	80,35
H	6,31	6,25
N	6,38	6,25

La sostanza è solubilissima in cloroformio, poco in etere, alcool ed acqua, assai nella benzina bollente [1].

[1] Contemporaneamente alle esperienze eseguite per determinare la costituzione della base descritta, avevo preparato l'acetilderivato e l'urea corrispondente

Acetildifeniletilammina

$$\begin{array}{l} C^6H^5-CH-NHCOCH^3 \\ \qquad\quad | \\ C^6H^5-CH^2 \end{array}$$

È stata ottenuta riscaldando per circa un'ora del cloridrato con un eccesso di anidride acetica ed acetato di sodio fuso.

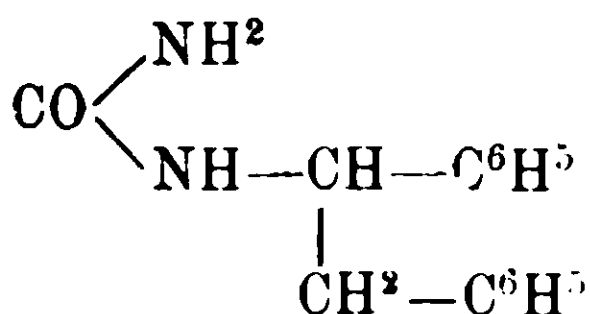
Gettai il prodotto della reazione in acqua; si separò una sostanza cristallina grigia che fu depurata con ripetute soluzioni in alcool e precipitazioni con acqua. È un corpo in cristalli aghiformi bianchi fusibili fra 147-148°.

Sono poco solubili in acqua bollente, solubilissimi in cloroformio, solubili in etere.

Gr. 0,153 fornirono di N cc. 7, P 752, T 21

	trovato	%	calcolato
N	5,77		5,85

Monodifeniletilurea.

$$CO\begin{cases} NH^2 \\ NH-CH-C^6H^5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\ CH^2-C^6H^5 \end{cases}$$

Ad una soluzione acquosa di cloridrato aggiunsi del cianato di potassio in proporzione molecolare ed evaporai sino a secchezza. Ottenni un corpo vischioso che si solidificava dopo qualche tempo specialmente se confricato contro le pareti del recipiente.

credendo che avessi a fare con una sostanza non conosciuta. Fu dopo averne chiarita la struttura, nel mentre ero incerto sul nome che le convenisse, onde non generare confusione con altre sostanze come p. es., la difeniletilammina di Fileti e Piccini, Gazz. chim. XIX, 297, che cercando più attentamente nella letteratura trovai che la base da me ottenuta era identica a quella digia preparata da R. Leuckart e H. Janssen per azione del formiato di ammonio sulla desossibenzoina. Ber. **22**, 1409. Questi autori descrivono anche l'acetilderivato e l'urea di questa base avendo io ottenuto queste due sostanze con procedimento un po' differeute da quello dei precitati autori ne pubblico la descrizione anche perchè le identiche proprietà da me trovate confermano vieppiù la identicità della base ottenuta da due differenti reazioni.

Tentai una cristallizzazione dall'alcool, ma non riuscii.

Ottenni invece dei piccoli cristalli bianchi lucenti, fusibili a 98° cristallizzando dalla benzina.

L'analisi fornì le cifre seguenti :

Sostanza gr. 0,141, N cc. 13, P 752, T 21.

Sostanza gr. 0,2161, CO^2 0,5932, H^2O 0,1318.

	trovato	calcolato
C	74,86	75,00
H	6,80	6,66
N	11,63	11,66

La sostanza è molto solubile in alcool ed etere, assai nella benzina bollente, solubilissima in cloroformio.

Pavia. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Azione del cloruro mercuroso sul cloruro argentico, in piesenza di ammoniaca;

nota di U. ANTONY e G. TURI.

(*Giunta il 24 luglio 1893*).

Quando si fa agire una soluzione di ammoniaca sulla mescolanza di cloruro argentico e di cloruro mercuroso, e cioè nelle condizioni di analisi minerali, cloruro d'argento passa in soluzione, mentre cloruro mercuroso dà una combinazione nera fino ad ora considerata quale cloro-amiduro di mercurio o cloruro di mercuroso-ammonio, ma che Pesci ([1]) riconobbe essere costituita da *precipitato bianco e mercurio metallico:* NHg^2Cl, NH^4, Cl + Hg^2 ; ed è noto che sempre rimane argento incluso in questa combinazione nera, talchè se la proporzione del cloruro argentico è piccolissima in confronto del cloruro mercuroso, può anche accadere che tutto l'argento rimanga nella combinazione nera e non ne passi traccia nel liquido ammoniacale filtrato.

([1]) Gazz. chim. 1891. XII, 569.

Fino ad ora, che noi sappiamo, nessuno si è occupato di rintracciare in quale stato e al seguito di quali reazioni possa l'argento entrare a far parte di questa combinazione nera. Per lo studio che ne abbiamo fatto siamo condotti a ritenere:

Che l'argento trovasi in detta combinazione allo stato libero, e la causa che ne determina il porsi in libertà devesi riconoscere unicamente nell'azione che il mercurio metallico esercita sul cloruro argentico e per la quale si forma cloruro mercuroso e argento libero. Relativamente poi alla quantità di argento che può rimanere a far parte di detto composto, essa non solo è intimamente legata alle quantità di cloruro argentico e cloruro mercuroso che trovansi in contatto, ma lo è anche alle condizioni di esperimento. Se si fa agire la soluzione ammoniacale sui due cloruri raccolti in un filtro, allora il mercurio che si pone in libertà per la reazione stabilita da Pesci, agisce sul cloruro d'argento col quale può trovarsi in contatto e fino a che questo non viene asportato dalla soluzione ammoniacale: ed in questo caso la quantità d'argento che può rimanere nella combinazione nera è piccola e noi abbiamo potuto verifioare che, ordinariamente, non oltrepassa l'1,6 $^0/_0$ del prodotto secco. Questa combinazione nera è allora costituita da precipitato bianco e mercurio ed argento metallici, con che piccola proporzione del mercurio resosi libero ha agito sul cloruro d'argento a dare argento e cloruro mercuroso il quale a sua volta trovandosi in contatto di ammoniaca ha ripetuto la già nota reazione.

Se invece si opera in condizioni tali che permettano un più lungo contatto dei due cloruri con l'ammoniaca, e cioè se si fa agire ripetutamente sulla massa raccolta nel filtro la stessa soluzione ammoniacale filtrata, o meglio se si fanno digerire a lungo i due cloruri con acqua ammoniacale, la reazione si effettua in più larga proporzione, e se le quantità rispettive dei due cloruri lo permettono, ossia se il cloruro di argento è in eccesso sul rapporto AgCl : HgCl, tutto il mercurio che si è reso libero agisce successivamente sul cloruro argentico talchè, da ultimo, la combinazione nera non contien più mercurio libero ed è costituita unicamente da *precipitato bianco* ed *argento metallico*:

$$4HgCl + 4AgCl + 8NH^3 = \underbrace{[2(NHg^2Cl , NH^4Cl) + 4Ag]}_{\text{combinazione nera}} + 4NH^4Cl;$$

ed in questo caso la proporzione dell'argento sale al 30,04 % del prodotto secco.

Le considerazioni e le esperienze che ci han condotti a queste conclusioni sono quì appresso indicate.

La prima indagine si fu quella per riconoscere come l' argento entrasse a far parte di detta combinazione, e cioè se allo stato di cloruro, se di un composto argento-ammonico o mercuro-argentammonico, o se allo stato metallico. A tale scopo abbiamo mescolato una soluzione di nitrato mercuroso con una di nitrato argentico e, versato questo liquido in una soluzione di acido cloridrico, abbiamo raccolto il precipitato su di un filtro e quivi lavato prima con acqua fino ad esaurimento di acido cloridrico e nitrico, l'abbiamo trattato con acqua ammoniacale continuando a versarne finchè si discioglieva del cloruro di argento e così nelle precise condizioni di analisi. La combinazione nera così ottenuta fu esaminata al microscopio e, come quella descritta da Pesci, fu riscontrata contenere mercurio metallico; trattata ripetutamente con acido nitrico diluito e freddo fino a che questo esercitava un' azione solvente, lasciò da ultimo un residuo costituito da una polvere bianca che non conteneva più traccia di mercurio o argento metallici e che si rivelò costituita da solo precipitato bianco, mentre nella soluzione nitrica, oltre al mercurio trovato da Pesci, riscontrammo anche argento. Durante il trattamento con acido nitrico si ebbe manifesto odore di ossido nitrico.

Questa riduzione del cloruro argentico non può spiegarsi se non ammettendo, come abbiamo fatto, che essa sia determinata dall'azione del mercurio resosi libero. È noto infatti [1] che il mercurio metallico separa dal cloruro di argento, l'argento allo stato libero, e abbiamo potuto confermare questo fatto mescolando, il più intimamente possibile, con mercurio del cloruro di argento di recente preparazione e umido e sospendendo in acqua la massa grigia così ottenuta. Dopo qualche ora separammo il mercurio che si era raccolto e lavatolo accuratamente lo sottoponemmo alla distillazione con che rimase una notevole proporzione di argento metallico. Quest'azione del mercurio metallico sul cloruro argentico

[1] Gmelin-Kraut III, 943.

già da tempo ha trovato applicazione per l'estrazione dell'argento col metodo di amalgamazione cosidetto americano nel quale appunto è il mercurio metallico che riduce ed amalgama l'argento dal cloruro che via via si scioglie nel cloruro sodico. Anzi Sonneschmidt (1) dichiara che per tal riduzione è indispensabile la presenza di cloruro sodico, ma, come abbiamo veduto essa avviene anche se il cloruro d'argento è semplicemente a contatto di mercurio in presenza di acqua. Sta il fatto però che il cloruro sodico agevola tal riduzione perchè potendo disciogliere successivamente il cloruro argentico ne rende più facile il contatto col mercurio. Infatti se quando si fa agire il mercurio sul cloruro di argento in presenza di acqua, si aggiunge soluzione di ammoniaca, la riduzione è attivissima e in breve tempo tutto l'argento è separato.

Quest'azione del mercurio sul cloruro argentico parrebbe a prima vista in opposizione col fatto rilevato da Vogel (2) e cioè che l'argento può ridurre il cloruro mercurico a formare cloruro mercuroso e cloruro argentico, ma già Wetzlar (3) osservò che il cloruro d'argento che si forma in tali condizioni è grigio e più ricco in argento che nol comporti la formula AgCl. Non par dunque fuor di proposito l'ammettere che la reazione osservata da Vogel sia il resultato di due reazioni successive e distinte: per la 1ª di esse l'argento riduce il cloruro mercurico a mercurio metallico formandosi cloruro d'argento; per la 2ª, poi, il mercurio reagisce a sua volta sul cloruro argentico formando, ora, cloruro mercuroso e argento libero. Questo modo di vedere trova la sua conferma nella seguente esperienza. Se si scalda all'ebollizione una soluzione di cloruro mercurico in cui sono immerse alcune lastroline di argento, poi si tolgono queste, si lavano accuratamente prima con acqua, poi con soluzione bollente di cloruro sodico e da ultimo con acqua ammoniacale per asportarne tutto il cloruro d'argento che può rimanervi aderente, si trovano esse lastroline ridotte assai fragili e per riscaldamento abbandonano piccole quantità di mercurio allo stato libero. La formazione poi di cloruro mercuroso insieme ad argento metallico quando si fa agire il mercurio sopra

(1) Gmelin-Kraut III, 943.
(2) „ „ „ 789.
(3) „ „ „ 789-940.

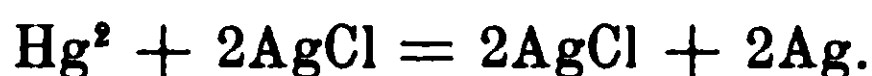
il cloruro d'argento sospeso in acqua è confermata dal fatto che se, in quest' esperienza, si raccoglie a parte il cloruro di argento non ancor decomposto e, lavato con acqua, si tratta poi con soluzione ammoniacale, esso annerisce dipendentemente da cloruro mercuroso formatosi.

A confermare poi che questa azione riducente si esercita anche in un miscuglio di cloruro argentico e di cloruro mercuroso quando vi si faccia agire l'ammoniaca, abbiamo preparato a parte la combinazione nera che si ottiene col solo cloruro mercuroso e vi abbiamo mescolato del cloruro argentico di recente preparazione sbattendo vivamente il tutto per qualche minuto. Raccolta di poi la massa su di un filtro e lavata ripetutamente con acqua ammoniacale per toglierne il cloruro d'argento aggiunto in eccesso, l'abbiamo seccata e sottoposta a un forte riscaldamento ottenendo un residuo di argento metallico.

Circa poi alla quantità di argento che può restare incluso nella combinazione nera essa, come abbiamo detto, è dipendente e dalle quantità rispettive dei due cloruri, e dalle condizioni di esperimento. Le reazioni che si stabiliscono quando si fa agire ammoniaca sopra una mescolanza di cloruro argentico e cloruro mercuroso, sono; prima quella già stabilita da Pesci e per la quale si ha mercurio libero :

$$4HgCl + 4NH^3 = (NHg^2Cl\,,\, NH^4Cl + Hg^2) + 2NH^4Cl,$$

poi quella che il mercurio esercita sul cloruro d'argento:

$$Hg^2 + 2AgCl = 2AgCl + 2Ag.$$

Se alla mescolanza dei due cloruri raccolti su di un filtro si aggiunge acqua ammoniacale fino a che essa continua a sciogliere del cloruro di argento, noi abbiamo riscontrato nella combinazione nera rimasta sul filtro, soltanto l'1,6 $^0/_0$ di argento. Invece quando si fa digerire a lungo con acqua ammoniacale la mescolanza dei due cloruri, allora la proporzione di argento che rimane nella combinazione nera è, come abbiamo visto, molto maggiore, e può giungere a tanto da non trovarsi più mercurio libero in essa combinazione che rimane ora costituita da precipitato bianco e da argento libero, al quale soltanto deve il suo colore grigio-scuro.

Infatti nel primo istante per azione di ammoniaca si rende libera

(secondo l' equazione di Pesci) la metà del mercurio esistente nel cloruro mercuroso su cui si agisce, e questo reagendo sul cloruro argentico ne libererà l' argento in proporzione atomica formando cloruro mercuroso; quest'ultimo alla sua volta in contatto di ammoniaca ripete la nota reazione per la quale metà del mercurio si rende libero, agendo poi su nuovo cloruro argentico e così via dicendo finchè sarà presente questo cloruro, e se la quantità di questo starà a quella del cloruro mercuroso nel rapporto HgCl : AgCl, si giungerà ad aver ridotto tutto l' argento del cloruro, mentre tutto il cloruro mercuroso sarà passato a precipitato bianco. In una parola la quantità massima di argento che può rimanere a far parte della combinazione nera sarà espressa da un numero di atomi pari a quello degli atomi di mercurio che avranno costituito il precipitato bianco, ciò che può esprimersi con la seguente equazione :

$$4HgCl+4AgCl+8NH^3=\underbrace{[2(NHg^2Cl\,,\;NH^4Cl)+4Ag]}_{\text{combinazione nera}}+4NH^4Cl\,,$$

che conduce alla percentuale 30,04 in argento.

Infatti abbiamo mescolato una soluzione di nitrato mercuroso con una di nitrato argentico in modo tale che il sale argentico si trovasse rispetto a quello mercuroso in proporzione maggiore di poco, di quella espressa dai loro relativi pesi molecolari; poi abbiamo versato tal liquido in una soluzione diluita di acido cloridrico. Il precipitato fu raccolto, lavato, poi fatto digerire a lungo con soluzione di ammoniaca. La combinazione nera così ottenuta fu lavata ancora con acqua ammoniacale poi seccata e su questa venne determinata la quantità di argento.

Gr. 0,723 di tale combinazione dettero gr. 0,2212 di argento, corrispondenti al 30,59 % in luogo della quantità calcolata 30,04. Questo leggero aumento è dovuto a che il precipitato bianco è leggermente solubile nel cloruro ammonico, e quindi piccola quantità ne era passata in soluzione venendo così ad aumentare la percentuale in argento.

Con ciò resta dunque dimostrato come la quantità di argento che sempre rimane incluso nella combinazione nera, dipenda dal modo con cui si fa il trattamento con ammoniaca, e viene ad esser

comprovata la giustezza dell'osservazione fatta dal Prof. Tassinari nei suoi Precetti di analisi (Pisa 1881) circa al non trovarsi talvolta argento nel liquido ammoniacale filtrato, e quindi la necessità di ricercarlo anche nella combinazione nera, come ebbe opportunamente a consigliare.

Pisa. Laboratorio di Chimica generale della R. Università.

Ricerche sulla costituzione dei derivati ammidici dell' idrossilammina.

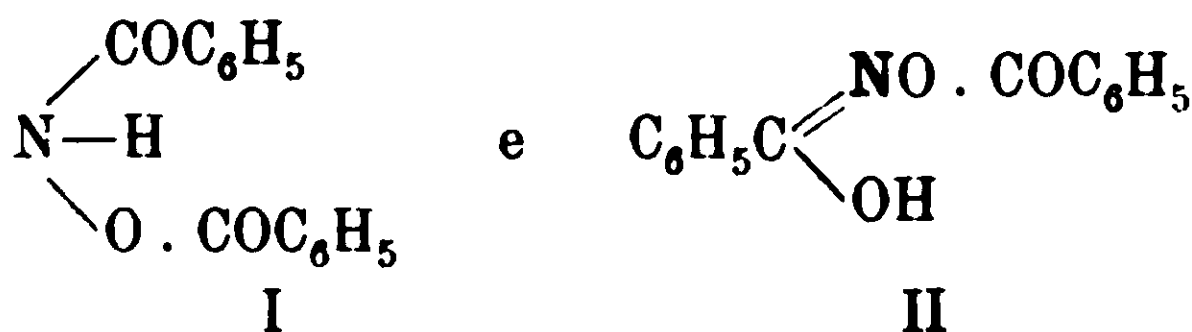
(II. *Comunicazione*).

COSTITUZIONE DELL'ACIDO DIBENZIDROSSAMICO;

di G. MINUNNI e G. ORTOLEVA.

Per l'acido dibenzidrossamico sono state proposte e discusse le due formolo di struttura seguenti :

$$N\begin{cases}COC_6H_5\\H\\O\,.\,COC_6H_5\end{cases} \quad \text{e} \quad C_6H_5C\begin{cases}NO\,.\,COC_6H_5\\OH\end{cases}$$

I II

In base ai fatti finora noti non è possibile decidere quale delle due tormole sia la vera. Secondo la formola I, che spiega in modo molto semplice le trasformazioni ed i modi di formazione dell'acido dibenzidrossamico, questo viene considerato come una dibenzoilidrossilammina. La formola II, secondo cui l' acido dibenzidrossamico sarebbe un composto benzenilico contenente un solo benzoile, non è stata dedotta, a dir vero, dalle proprietà dell' acido, bensì dalla formola benzenilica, affatto ipotetica, che il Lossen attribuì sin dal 1883 all'acido benzidrossamico.

Le trasformazioni dell'acido benzidrossamico in benzoilfenilidrazina ed in benzoilanilide (1), per l' azione della fenilidrazina e

(1) G. Minunni, " Costituzione dell'acido benzidrossamico „. Gazz. chim. ital., t. XX, pag. 657,

Descrizione delle esperienze.

I. *Acido dibenzidrossamico e fenilidrazina.*

Abbiamo preparato l'acido dibenzidrossamico secondo le indicazioni del Lossen, purificandolo fino a punto di fusione costante che era esattamente 153°.

Si riscaldò a bagno maria un miscuglio di quantità equimolecolari di acido e di fenilidrazina (per esempio gr. 10 del primo e gr. 4,5 della seconda). Verso 70° il miscuglio si liquefece completamente e dopo alcuni minuti il liquido oleoso si rapprese in una massa cristallina. Per completare la reazione che avvenne con sviluppo di ammoniaca, si prolungò il riscaldamento per quattro ore circa, mantenendo la temperatura del bagno fra 70 ed 80°. Dopo il raffreddamento si osservò che la parte superiore ed anche il collo del palloncino erano ricoperti da una sostanza bianca in laminette splendenti, che senza ulteriore purificazione fusero a 164-165°; questa sostanza era un miscuglio di benzoilfenilidrazina e di piccole quantità di acido benzoico.

Il prodotto principale della reazione, una massa compatta e cristallina, fu polverizzato, stemperato con etere, gettato sopra un filtro e lavato ripetutamente con etere; rimase in grandissima parte indisciolto sotto forma di una polvere bianchissima e cristallina, quasi insolubile in acqua, completamente solubile in alcool bollente, da cui per raffreddamento si separò in laminette e prismi microscopici fusibili a 168-169°. Questo punto di fusione non si alterò per successive cristallizzazioni.

L'analisi di questa sostanza, seccata nel vuoto sopra acido solforico, diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,2728 di sostanza fornirono gr. 0,7318 di anidride carbonica, e gr. 0,151 di acqua.

II. gr. 0,3332 di sostanza diedero cc. 39,5 di azoto misurati alla temperatura di 27°,5 ed alla pressione di mm. 764.

In 100 parti :

	calcolato per		trovato	
		$C_6H_5CO . NH . NH . C_6H_5$	I.	II.
C_{13}	= 156	73,58	73,1	—
H_{12}	= 12	5,66	6,1	—
N_2	= 28	13,21	—	13,11
O	= 16	7,55	....	—
	212	100,00		

Dalle acque madri della benzoilfenilidrazina si ebbero diverse altre porzioni di sostanza che dopo ripetute cristallizzazioni fusero tutte a 167-168°.

Dall'etere di lavaggio del prodotto grezzo si ebbe, per evaporazione spontanea, una piccola quantità di sostanza cristallina mista ad un po' di materia resinosa. Si purificò questo prodotto spargendolo dapprima su lastra porosa e poi ricristallizzandolo dall'alcool acquoso; dopo la prima cristallizzazione fuse a 148-149°; questo punto di fusione s'innalzò dopo cinque cristallizzazioni fino a 162-163°. Anche questo corpo non era altro che β-benzoilfenilidrazina, come è confermato dalla seguente determinazione di azoto.

Gr. 0,3392 di sostanza diedero cc. 40,4 di azoto misurati alla temperatura di 27° ed alla pressione di mm. 765.

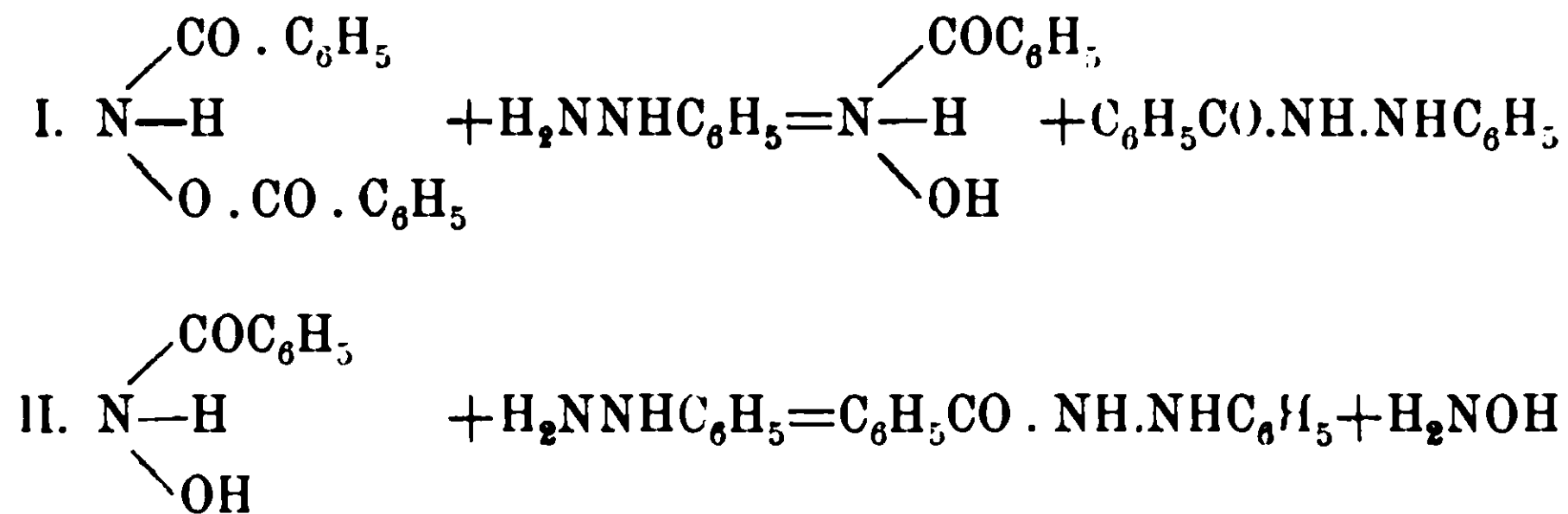
In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CO.NH.NH.C_6H_5$	trovato
Azoto	13,2	13,2

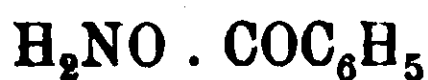
Il rendimento in β-benzoilfenilidrazina è quasi teorico.

È probabile che la reazione fra l'acido dibenzidrossamico e la fenilidrazina avvenga in due fasi, nella prima delle quali si formi benzoilfenilidrazina ed acido benzidrossamico che, reagendo di nuovo con la fenilidrazina, dia una seconda molecola di benzoilfenilidrazina ed idrossilammina:

$$\text{I.}\quad N\begin{cases} CO.C_6H_5 \\ H \\ O.CO.C_6H_5 \end{cases} + H_2NNHC_6H_5 = N\begin{cases} COC_6H_5 \\ H \\ OH \end{cases} + C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5$$

$$\text{II.}\quad N\begin{cases} COC_6H_5 \\ H \\ OH \end{cases} + H_2NNHC_6H_5 = C_6H_5CO.NH.NHC_6H_5 + H_2NOH$$

È anche possibile che dapprima si stacchi il benzoile unito all'ossigeno nell'acido dibenzidrossamico; in questo caso nella prima

fase della reazione invece dell'acido benzidrossamico si formerebbe l'α-benzoilidrossilammina

$$H_2NO . COC_6H_5$$

ancora sconosciuta.

II. *Acido dibenzidrossamico ed anilina.*

Gr. 10 di acido dibenzidrossamico e gr. 3,85 di anilina (quantità equimolecolari) furono riscaldati in palloncino in un bagno maria. La reazione avvenne a circa 90°; si ebbe, come al solito, liquefazione della massa, e dopo pochi minuti il liquido oleoso si rapprese completamente in una massa cristallina che fu lavata con etere. La parte rimasta indisciolta fu purificata ricristallizzandola dall'alcool bollente, da cui si separò per raffreddamento in laminette bianche splendenti, insolubili in acqua e fusibili a 161-162°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

I. gr. 0,1500 di sostanza fornirono gr. 0,4356 di anidride carbonica e gr. 0,0762 di acqua.

II. gr. 0,1748 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto, misurati alla pressione di mm. 762,5 ed alla temperatura di 28°.

In 100 parti :

	calcolato per $C_6H_5CO . NHC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
C	79,19	79,20	—
H	5,58	5,6	—
N	7,10	—	7,6
O	8,13	—	—
	100,00		

L'etere di lavaggio del prodotto grezzo fu distillato a b. m.; il residuo sciropposo dopo molti giorni si rapprese lentamente, ma completamente, in una massa cristallina grigia, che fu cristallizzata cinque volte dall'alcool acquoso bollente. Si ebbero laminette splendenti col punto di fusione costante 161-162°. Anche questa sostanza è benzanilide pura; una determinazione di azoto diede infatti i seguenti risultati :

Gr. 0,1174 di sostanza fornirono cc. 8 di azoto, misurati alla temperatura di 25° ed alla pressione di mm. 763,

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CONHC_6H_5$	trovato
Azoto	7,10	7,6

Anche la reazione fra l' anilina e l'acido dibenzidrossamico può effettuarsi in due fasi, come quella precedentemente descritta.

III. *Acido dibenzidrossamico e p-toluidina.*

L'acido dibenzidrossamico reagisce anche con la p-toluidina, ma non così energicamente cone con l'anilina e la fenilidrazina.

È necessario infatti, perchè avvenga la reazione, riscaldare il miscuglio delle due sostanze in quantità equimolecolari (gr. 10 di acido e gr. 4,4 di base) fino alla temperatura di ebollizione dell' acqua. I fenomeni di liquefazione e solidificazione della massa procedono molto lentamente, tanto che per completare la reazione è necessario prolungare il riscaldamento per circa sei ore.

Il prodotto della reazione, una massa grigia e cristallina, fu purificato come al solito lavandolo dapprima ripetutamente con etere e poi ricristallizzandolo dall' alcool bollente fino a punto di fusione costante.

In tal modo si ebbero lunghi aghi fusibili a 156-157°, insolubili io acqua e pochissimo solubili in etere.

L' analisi della sostanza diede numeri corrispondenti a quelli richiesti dalla formola della benzoil-p-toluide.

I. gr. 0,1705 di sostanza fornirono gr. 0,4981 di anidride carbonica e gr. 0,1005 di acqua.

II. gr. 0,3264 di sostanza diedero cc. 19,2 di azoto, misurati alla pressione di mm. 763,5 ed alla temperatura di 25°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_4(CH_3)NH \cdot COC_6H_5$	trovato I.	trovato II.
$C_{14} = 168$	79,62	79,67	—
$H_{13} = 13$	6,16	6,54	—
$N = 14$	6,63	—	6,67
$O = 16$	7,59	—	—
211	100,00		

Dall'etere di lavaggio si ebbe per evaporazione spontanea un prodotto cristallino misto ad un po' di materia resinosa; purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool si presentava sotto forma di aghi bianchi fusibili esattamente a 155-156°.

Una determinazione di azoto fornì i risultati seguenti:

Gr. 0,1987 di sostanza diedero cc. 12,2 di azoto, misurati alla pressione di 760 mm. ed alla temperatura di 22°.

In 100 parti:

	calcolato per $C_6H_5CO . NH(CH_3)C_6H_4$	trovato
Azoto	6,63	6,9

Abbiamo già in corso nuove esperienze sugli eteri etilici isomeri che si formano contemporaneamente per l'azione del joduro di etile sul benzidrossamato di argento.

Palermo. Istituto chimico della R. Università, luglio 1893.

A proposito di due recenti pubblicazioni sulle ossime del benzile;

di G. MINUNNI e G. ORTOLEVA.

In una memoria sulle ossime del benzile [1], pubblicata alcuni mesi or sono, i signori Auwers e Siegfeld si sono occupati anche di un lavoro sull'azione della fenilidrazina sulle ossime del benzile [2] da noi pubblicato l'anno scorso. Essi hanno però esposto i risultati delle nostre esperienze in modo da far sorgere nel lettore della loro nota il dubbio che le nostre osservazioni siano inesatte ed incomplete, ed hanno anche mostrato di non avere una cognizione esatta delle conseguenze che abbiamo dedotte dai risultati delle nostre ricerche.

(1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., t. XXVI. 788.

(2) Gazz. chim. ital. t. XXII, II, 183.

Come è noto, noi abbiamo constatato che le due monossime del benzile non reagiscono cou la fenilidrazina che a 110-120°, e che entrambe forniscono il diidrazone del benzile.

Auwers e Siegfeld trovano invece che l' α-monossima reagisce con grande facilità con la fenilidrazina per riscaldamento a blando calore cioè a 30-40° fornendo la benzilidrazossima

$$C_6H_5C(NOH)C(NNHC_6H_5)C_6H_5$$

mentre che la β-monossima nelle stesse condizioni di esperienza rimane inalterata oppure si resinifica.

Questa diversità di risultati pare abbia arrecato non poca meraviglia ai suddetti signori, meraviglia che, a dire il vero, a noi riesce completamente incomprensibile. È ovvio infatti che due corpi possono reagire fra di loro in modo diverso secondo le condizioni di esperienza.

Noi abbiamo studiato il comportamento delle monossime con la fenilidrazina libera in soluzione di benzolo e per trattamento diretto escludendo i solventi; Auwers e Siegfeld operano invece in soluzione alcoolica ed *in presenza di acido acetico.* Contrariamente a quanto essi tentano di far credere, non esiste dunque contraddizione alcuna fra i risultati da noi ottenuti e quelli delle loro esperienze.

Osserviamo inoltre che, per dare alle nostre deduzioni una base più sicura, noi abbiamo ritenuto necessario, studiando il comportamento delle ossime del benzile con la fenilidrazina, di evitare, come aveva già fatto uno di noi per altre ossime [1], l'impiego di sostanze notoriamente atte a provocare trasposizioni molecolari; per conseguenza non potevamo operare nè in presenza di acqua ed alcool, nè in presenza di acidi.

Le esperienze di Auwers e Siegfeld furono invece eseguite in soluzione acida, e perciò devonsi ritenere come mal fondate tutte le conseguenze che da esse furono dedotte relativamente alla struttura delle ossime del benzile.

[1] G. Minunni e L. Caberti, " Azione della fenilidrazina sulle benzaldossime ". Gazz. chim. ital. XXI, Vol.I, 136.

G. Minunni e G. Corselli, " Azione della fenilidrazina su talune aldossime isomere ". Gazz. chim. ital., XXII, II, 189.

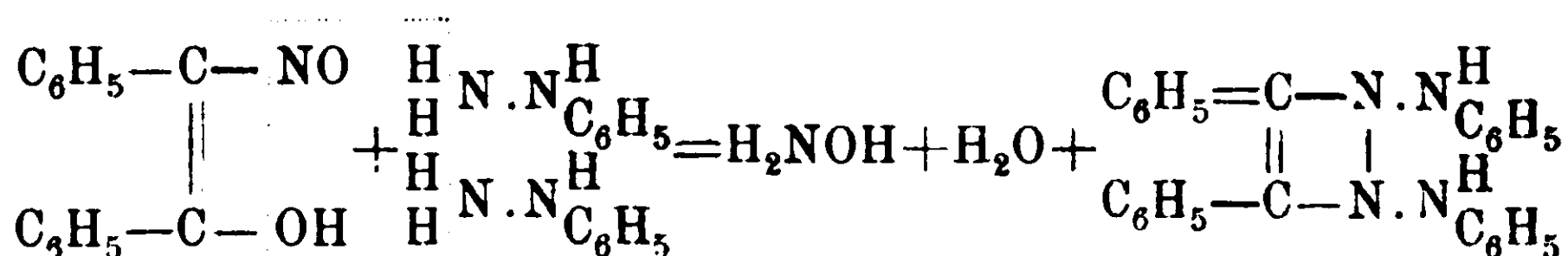
In ogni modo la formazione della benzilidrazossima e della benzilanilossima osservata da Auwers e Siegfeld si può spiegare in modo molto semplice in base alle formolo di struttura proposte da uno di noi per le benzilmonossime.

Facciamo infine rilevare che, contrariamente a quanto mostrano di credere questi chimici, noi non ci siamo basati sul comportamento delle ossime del benzile con la fenilidrazina per attribuire alla β-monossima la struttura normale; abbiamo soltanto affermato che i risultati delle nostre esperienze non parlavano in favore delle formole di struttura attribuite da Claus alle ossime del benzile.

Anche Claus ([1]) ha discusso ampiamente i risultati delle nostre esperienze sulle ossime del benzile ed alcuni punti della teoria strutturistica esposta da uno di noi. Secondo questo chimico anche la formola

$$C_6H_5C(NO) = C(OH)C_6H_5$$

che egli attribuisce alla β-monossima, permette d' interpretarne la trasformazione in benzilosazone da noi osservata. Egli crede possibile che la reazione proceda nel senso indicato dalla seguente equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-NO \\ \quad \| \\ C_6H_5-C-OH \end{array} + \begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \end{array} \begin{array}{l} N.N{H \atop C_6H_5} \\ N.N{H \atop C_6H_5} \end{array} = H_2NOH + H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5=C-N.N{H \atop C_6H_5} \\ \qquad\ \ \| \quad\ | \\ C_6H_5-C-N.N{H \atop C_6H_5} \end{array}$$

Osserviamo anzitutto che accettando questa interpretazione si è costretti attribuire al benzile ed al suo osazone due nuove formole di struttura affatto ipotetiche ed essenzialmente diverse da quelle adottate dalla grandissima maggioranza dei chimici.

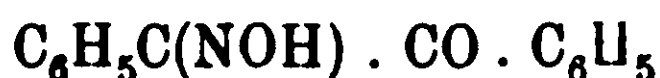
L' interpretazione del Claus sembra poco probabile anche se si tien conto delle interessanti ricerche di O. Fischer ([2]) ed allievi sui nitrosoderivati aromatici, dalle quali risulta che questi corpi già a temperatura ordinaria reagiscono con grande energia ed in modo completamente diverso con la fenilidrazina. Noi crediamo

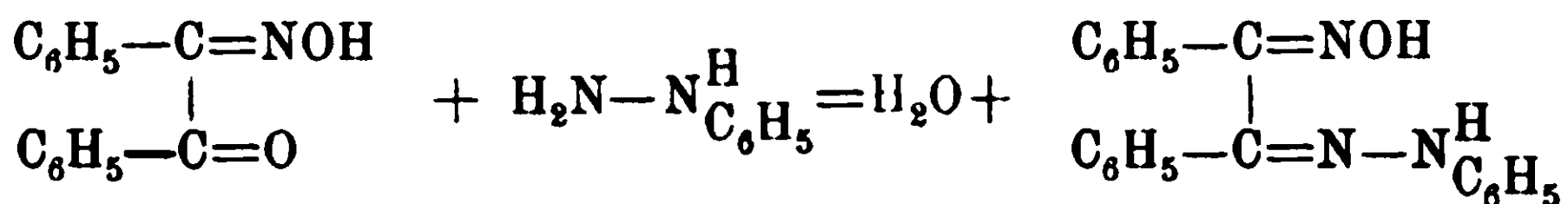
([1]) Journal f. prak. Chemie, 47, 139.

([2]) Berichte d. deutsch. chem. Ges., t. XXI, 684, 2609; t. XXII, 622.

che queste esperienze del Fischer abbiano per la questione che ci occupa un certo valore, pur riconoscendo che fra la struttura dei nitrosoderivati studiati da questo chimico e quella espressa dalla formola nitroso-alcoolica del Claus non vi è perfetta analogia, specialmente se si adottano le formole dei nitrosoderivati proposte da Roscoe e Schorlemmer od altre simili. Per corroborare con nuovi fatti la nostra interpretazione ci proponiamo di studiare l'azione della fenilidrazina su nitrosoderivati aventi struttura analoga a quella espressa dalla formola nitroso-alcoolica.

Secondo Claus però la trasformazione della γ-monossima in benzilosazone, da noi osservata, non solo non parla contro la sua formola nitroso-alcoolica, ma esclude anche la formola normale

$$C_6H_5C(NOH)\,.\,CO\,.\,C_6H_5$$

da noi proposta per detta ossima. Dapoichè, osserva il Claus (pag. 141), un composto così costituito non dovrebbe reagire con due molecole di fenilidrazina per riscaldamento secco a 110°; esso dovrebbe invece fornire la benzilidrazossima secondo l'equazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C{=}NOH \\ \quad\quad\;| \\ C_6H_5-C{=}O \end{array} + H_2N-N{\scriptsize\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}} = H_2O + \begin{array}{l} C_6H_5-C{=}NOH \\ \quad\quad\;| \\ C_6H_5-C{=}N-N{\scriptsize\begin{array}{l}H\\C_6H_5\end{array}} \end{array}$$

Quest'argomentazione del Claus è però affatto priva di fondamento. Dalle esperienze del Just (1) e da quelle più numerose eseguite da uno di noi (2) insieme ai Dottori L. Caberti e G. Corselii, si sa infatti che nell'azione della fenilidrazina sulle ossime avviene con grande facilità la sostituzione del gruppo ossimidico (NOH) col residuo idrazinico ($N\,.\,NH\,.\,C_6H_5$): la trasformazione delle ossime in idrazoni per l'azione della fenilidrazina è una reazione d'indole generale.

Paternò ed uno di noi (3) hanno anzi dimostrato nel loro lavoro

(1) Berichte d. deutsch. chem. Ges., t. XIX, 1205.

(2) Gazz. chim. ital., Anno XXI, Vol. I, 136; Anno XXII, Vol. II, 139, 149 e 164.

(3) E. Paternò e G. Minunni, " Ricerche su taluni derivati dell' acido lapacico ". Gazz. chim. ital., Vol. XIX, 601.

sull'acido lapacico che questa reazione può avvenire anche in soluzione alcoolica ed a temperatura ordinaria, e che la fenilidrazina è in grado di sdoppiare il gruppo ossimidico lasciando intatto l'ossigeno del carbonile. Trattando infatti l'ossima del lapacone, la quale senza dubbio contiene un carbonile, con fenilidrazina in soluzione alcoolica ed a temperatura ordinaria, non si ottiene l'idrazossima del lapacone. bensì l' idrazone di quest' ultimo, la stessa sostanza cioè che si forma per trattamento diretto del lapacone con fenilidrazina.

Tutti questi fatti parlano in favore della nostra interpretazione, e nello stesso tempo dimostrano nel modo più evidente che è completamente erronea l'affermazione del Claus, secondo cui nell'azione della fenilidrazina a 110^0 sopra un corpo dalla formola

$$C_6H_5 . C(NOH) . CO . C_6H_5$$

dovrebbe essere eliminato solamente l'ossigeno chetonico restando intatto il gruppo ossimidico.

Per ragioni di brevità non crediamo per ora opportuno seguire il Claus nella discussione che egli fa sulla teoria strutturistica esposta da uno di noi; constatiamo soltanto che, per quanto riguarda i principii fondamentali, le nostre vedute corrispondono a quelle del Prof. Claus. Alle divergenze che oggi esistono fra noi relativamente alle formole di struttura delle singole ossime ed alla interpretazione di alcuni fatti non bisogna dare per ora grande importanza, dappoichè gli studii sulle ossime non sono ancora terminati.

Palermo. Istituto chimico della R. Università, Luglio 1893.

Sul metodo ebulliometrico di Beckmann per la determinazione dei pesi molecolari;

memoria di GIULIO BARONI.

(Estratto dalla Tesi di laurea)

(*Giunta il 23 luglio 1893*).

In una mia nota preliminare ([1]) intorno al medesimo argomento ho fatto vedere che l' influenza delle variazioni dello stato barometrico sulla determinazione dei pesi molecolari non è trascurabile, come a tutta prima pensa il Beckmann ([2]).

Riferendomi alle tavole di Regnault, per le temperature di ebollizione dell' acqua corrispondenti alle pressioni osservate, ridotte a 0^0, corressi gli innalzamenti trovati ed ottenni dei pesi molecolari che sono graficamente rappresentabili con una curva continua; ciò che il più delle volte non è possibile ommettendo tale correzione. Lo stesso indirizzo ho tenuto nelle ricerche ch' io pubblico nella presente memoria; ma allo scopo di rendere in generale applicabile, anche a solventi diversi dall'acqua, l'eliminazione dell'errore dovuto al variare dell'altezza barometrica, ho ricorso contemporaneamente al confronto, ad ogni prova, di due termometri immersi l'uno in un apparecchio col solvente l'altro in un secondo colla soluzione. Ciò ho fatto per il bicloruro di mercurio; gli acidi jodico, ossalico, succinico, citrico; per la mannita ed il saccarosio; pel fenolo e resorcina in benzolo, e, come era da prevedersi, gli incrementi corretti così, oppure valendomi delle tavole di Regnault, si corrispondono in modo perfetto entro ai limiti concessi dall'esperienza.

Mi assicurai dapprima che grado per grado ed in tutta la scala i due termometri da me impiegati si corrispondessero: ciò che trovai avvenire sempre nell'intervallo di $^5/_{000}$, al massimo. Stabilita dappoi la differenza fra i punti di ebollizione del solvente segnati dall'uno e dall' altro termometro, ad ogni determinazione,

([1]) Questa Gazz. chim. Anno XXIII, vol. I, fasc. III.
([2]) Zeitschr. physikal. Chemie vol. IX, pag. 443.

contemporaneamente all'innalzamento prodotto dalla soluzione leggevo il nuovo punto di ebollizione del solvente; quindi togliendo questo dall'innalzamento osservato, aumentato della predetta differenza di graduazione fra i due termometri, ottenevo il Δ corretto della formola.

Io potei constatare, come risulta dalle tavole dei nove corpi sunnominati, che, gli innalzamenti corretti così e calcolati coll'osservazione barometrica, non differiscono fra loro in media al più di $^{3}/_{100}$; approssimazione che misura l' attendibilità delle mie determinazioni ed insieme avvalora il metodo di correzione da me consigliato.

Mi sono occupato assai del valore delle correzioni dipendenti dallo stato barometrico, perchè nelle ricerche su corpi nuovi, specialmente gli organici, costituiti in molecola complessa o multipla, i risultati si avvicinano al vero maggiormente: infatti, ad esempio, la 3ª concentrazione di saccarosio non permetterebbe forse, se si trattasse di sostanza nuova, di calcolare per questo corpo, secondo il metedo semplice di Beckmann, una formola metà della vera?

Determinazione secondo Beckmann	Determinazione corretta
175 peso molecolare	341,6 peso molecolare
$\frac{C_{12}H_{22}O_{11}}{2} = 171$	$C_{12}H_{22}O_{11} = 342$

E per converso, la 1ª concentrazione dello stesso saccarosio, calcolando secondo Beckmann, condurrebbe ad un peso molecolare infinitamente grande, mentre la correzione dà un risultato sufficientemente attendibile: 333,6.

Non potrei provare in modo migliore come le variazioni di pressione non siano trascurabili, poichè se il caso che io porto ha un valore puramente dimostrativo, nelle ricerche di chimica organica casi del genere possono presentarsi frequentemente e prestarsi ad errori più facili e maggiori.

L'amico Dott. Garelli, per le sue ricerche intorno alla formazione di soluzioni solide in solventi analoghi per costituzione chimica alle sostanze sciolte, dovendo conoscere il comportamento col punto d'ebollizione del fenolo e resorcina in benzolo, io colsi l'occasione

di eseguire ora alcune determinazioni ebulliometriche di tali due corpi in un solvente diverso dall'acqua [1].

In questo caso non potevo affidarmi che alla comparazione dei termometri; ma volendo avere, come per l'acqua, un dato di raffronto entro limiti sufficienti di approssimazione, feci una serie di determinazioni del punto di ebollizione del benzolo puro, variando la pressione. Trovai empiricamente che questo punto muta di 0°,0040—0°,0045 per ogni decimillimetro di mercurio. Eseguii poi le esperienze coi due corpi in soluzione e riscontrai sempre un'ottima concordanza fra la correzione dedotta dal confronto dei termometri e quella corretta tenendo conto delle variazioni di pressione.

Nelle determinazioni ebullioscopiche si ha una conferma del comportamento delle soluzioni benzoliche di fenolo col punto di congelazione. Coll'uno e coll'altro metodo di ricerca pel fenolo si ottengono pesi molecolari che deviano di poco in più dal normale ed aumentano poco rapidamente col crescere delle concentrazioni: e correlativamente si trova che per la resorcina i pesi molecolari determinati sono assai maggiori del normale ed hanno aumenti rapidissimi colle concentrazioni. Questi fenomeni quindi dipendono da una causa comune a cui va aggiunta, per l'abbassamento del punto di congelamento, il fatto della formazione di soluzioni solide.

Constatato infine che gli innalzamenti corretti dedotti dall'osservazione barometrica e dal confronto dei termometri differiscono fra loro entro limiti di errore trascurabili, io, proseguendo le mie ricerche con soluzioni acquose, studiai altri otto corpi portando la sola correzione voluta dalla variata altezza barometrica.

Sei delle determinazioni del peso molecolare del bicromato di potassio furono eseguite quasi a pressione costante, eppure qualche decimillimetro di differenza per la mutata pressione è sufficiente a rendere sensibili gli errori quando venga trascurata la correzione: una variazione poi di 3^{mm} di mercurio nell'altezza barometrica (7^a concentrazione) dà un innalzamento del punto di ebollizione di 0°,114

[1] Ferratini e Garelli, " Sul comportamento dell'acido ecc. „. Gazz. chim. Anno XXII, parte II.

Garelli e Ferratini, " Il fenantrene ecc. „. Rend. Accad. Lincei, 2° vol. VI fasc. 1893 e Gazz. chim. Anno XXIII, vol. I, pag. 442.

più elevato e conduce ad un peso molecolare che differisce di 22 unità dal corretto. Pel nitrato d'argento, tenendo calcolo dell' influenza della pressione, io ottengo una serie di dati crescenti gradualmente da 103,5 a 106,6 in relazione col graduale aumentare delle concentrazioni ; non tenendone conto i dati salgono da 90,0 a 103,1, per scendere a 99,9, ritornare a 101,2 e poi passare per 96,7 e 102,3: questo andamento a salti dipende tutto dall'oscillare in media di $^1/_{100}$ di grado il punto di ebollizione; e considerando che il nitrato d'argento è elettrolita e che quindi le sue soluzioni danno innalzamenti anormali, sorpassanti il decimo di grado, gli errori notati tendono per essi stessi a compensarsi.

La tavola dell'acido jodico ci pone innanzi un fatto abbastanza interessante: i pesi molecolari, calcolati secondo le norme prescritte da Beckmann, sono tutti maggiori del normale; all'incontro i pesi molecolari corretti stanno in pieno accordo colla proprietà di questo acido di essere in debole grado elettrolita.

Io potrei agevolmente continuare con analoghe considerazioni per ciascun corpo studiato, ma per ragione di brevità lascio al lettore il facile lavoro.

Adottando adunque la correzione non si avvertono nei pesi molecolari corrispondenti alle diverse concentrazioni, variazioni inspiegabili oppure salti ; quindi l' interpretazione dello stato della materia in soluzione diluita concorda con quella suggerita da altro metodo di ricerca: i risultati poi permettono di costruire delle curve ad andamento affatto regolare, come la teoria richiede.

A tale proposito aggiungo tre tavole grafiche, le quali rappresentano le curve dei pesi molecolari corretti dei ventidue corpi da me fino ad ora studiati.

Esaminando appunto queste tavole si nota che i pesi molecolari possono tracciare nelle curve tre direzioni diverse col crescere delle concentrazioni : 1° ascendente ; 2° ascendente-discendente; 3° discendente.

I pesi molecolari che aumentano coll'aumentare della concentrazione, sono in perfetto accordo colle leggi che riguardano la materia in soluzione ; ma quando vediamo le curve di essi crescere e poi decrescere, oppure decrescere continuamente sino ad oltrepassare quel limite misurato dalla completa scissione in joni, noi ci troviamo in faccia ad un' ardua incognita da determinare. La

direzione evidentemente non può distinguere i corpi in dipendenza alle loro proprietà chimiche diverse e tanto meno per essere o no elettroliti, poichè noi vediamo le curve del nitrato potassico e del saccarosio ascendere entrambe; quelle del bromuro di sodio e dell'acido borico discendere insieme; l'acido citrico ed il cloruro di potassio ascendere e discendere simultaneamente.

Quindi questi fenomeni conseguono probabilmente solo da una azione meccanica esercitata dalle molecole della sostanza disciolta sulle molecole del solvente, e di conseguenza le teorie di van't Hoff e di Arrhenius nulla hanno a soffrire per l'apparente disaccordo di questi fatti con esse. Ulteriori studii coll'acqua ed altri solventi porranno certo sulla via per risolvere tale problema.

Nel Giornale della Società Chimica Tedesca, N. 11, del 26 giugno u. s. i signori Parizek e Sule pubblicano una loro memoria preliminare: " Ueber einige Anwendungen des Raoult'schen Gesetzes bei dem Siedepunkte von Lösungen " (1).

Secondo il loro modo di vedere gli autori, operando cogli alcooli etilico, metilico ed isopropilico, come solventi, e piccole quantità di acqua, come sostanza disciolta, riscontrano dei fatti singolarissimi.

Facendo le determinazioni in alcool etilico notano dapprima, in luogo di un innalzamento del punto di ebollizione, una depressione. Al contrario in alcool metilico il peso molecolare trovato dell'acqua è il doppio circa del normale (31-37).

Da ultimo per la soluzione di acqua in alcool isopropilico, gli esperimentatori trovano ancora delle depressioni nel punto di ebollizione del solvente, che raggiungono circa $^1/_3$ di g°. Parizek e Sule vedono in quest'ultimo caso la conferma coll'esperienza del fatto che alcuni idrati isopropilici hanno un punto di ebollizione più basso dell'alcool da cui derivano.

Veramente io trovo strano che su tre corpi di costituzione analoga, una stessa sostanza abbia in soluzione ad influenzare differentemente il loro punto di ebollizione. Piuttosto sarei tratto a credere che le determinazioni che abbassano il punto di ebollizione del solvente, dipendano da variazioni della pressione barometrica che possano esser avvenute nel corso delle loro esperienze e di cui essi non hanno tenuto conto. Anch'io, determinando ad es. il peso

(1) Berichte d. deutsch. Chem. Gesellsch. N. 11, 26 Juni, 1893.

molecolare del bromuro di potassio, trovai una variazione fra incremento corretto ed osservato di 0°,23 (circa $^1/_8$ di g.°) e per altri corpi riscontrai delle variazioni di circa $^1/_5$ come riportano le mie tavole.

Ai fatti annunziati dai chimici boemi mi sembra che rispondano a proposito le precise esperienze, ultimamente pubblicate da Roloff, intorno alle tensioni di vapore delle sostanze volatili [1].

L'autore dice: " Se ad un solvente bollente viene aggiunta una sostanza volatile, si abbassa la tensione di vapore di quello nel senso della formula nota di van't Hoff, come accade per le soluzioni di corpi non volatili ".

È vero che Roloff soggiunge che, siccome in questi casi la sostanza aggiunta passa nello spazio occupato dal vapore, si ha che i rapporti determinati sono un po' diversi da quelli degli altri casi da lui studiati; ma per quanto diversi siano, non indicano una depressione che raggiunga il punto di ebollizione del solvente e tanto meno l'oltrepassi come trovano Parizek e Sule.

Roloff studiò nell'acqua gli acidi formico, acetico, cloridrico e nitrico, e sono appunto queste determinazioni che rispondono chiaro assai ai due autori boemi.

Riporto in parte, nella pagina seguente, i dati pubblicati dal Roloff nelle sue tabelle:

(1) Zeitschr. physikal. Chemie XI, Band. I, Heft. S. 7.

		gr. sost.	p. ct.	dT	T	p_1	p_1-p	$E=\frac{p_1-p}{p_1}760$	s	π^o
Esperienza I. CH_2O_2										
Peso del solvente	49,74 gr.	0,097	0,194	0,017	99^0,484	746,049	0,449	0,457	0,618	0,16
Altezza barometrica	745,6	0,237	0,474	0,031	99^0,498	746,425	0,825	0,840	1,472	0,63
Esperienza II. $C_2H_4O_2$										
Peso del solvente	49,74 gr.	0,637	1,264	0,029	99^0,466	745,565	0,765	0,780	2,894	2,11
Altezza barometrica	748,4	0,858	1,693	0,033	99^0,470	745,674	0,874	0,891	3,864	2,97
Esperienza III. HCl										
Peso del solvente	49,74 gr.	0,109	0,217	0,044	99^0,578	748,776	1,376	1,397	1,626	0,23
Altezza barometrica	774,4	0,390	0,753	0,182	99^0,716	752,314	4,914	4,964	5,609	0,65
Esperienza IV. HNO_3										
Peso del solvente	49,74 gr.	0,166	0,332	0,041	99^0,601	749,193	1,093	1,109	1,439	0,33
Altezza barometrica	748,1	0,593	1,182	0,152	99^0,712	752,186	4,086	4,128	5,097	0,97

Nella 1ª colonna sono scritti i gr. di sostanza adoperati;
„ 2ª la concentrazione;
„ 3ª la differenza tra i punti di ebollizione del solvente e della soluzione;
„ 4ª la temperatura di ebollizione del solvente, che corrisponde alla pressione osservata ridotta a 0^0;
„ 5ª la pressione p_1, che avrebbe l'acqua pura alla temperatura T;
„ 6ª la diminuzione di tensione di vapore prodotta dalla sostanza sciolta;
„ 7ª la diminuzione precedente ridotta a 760^{mm} di mercurio;
„ 8ª è segnato l'abbassamento della tensione di vapore calcolata per via teoretica, secondo la formula di van't Hoff:

$$\frac{p_1 - p}{p_1} = \frac{n}{n + N}$$

dove N indica le molecole del solvente ed n quelle della sostanza. Ricordando che se 18 è il peso molecolare dell'acqua, e quello dell'acido μ, tenendo calcolo del grado di dissociazione, il peso molecolare dell'acido è dato da

$$\frac{\mu}{1 + \alpha},$$

dove α appunto indica il grado di dissociazione: di più per semplicità la formola del van't Hoff vien rapportata a 100 gr. di acqua e ad m gr. di acido e tutto riferito a 760^{mm};
„ 9ª si trova la pressione parziale dovuta all'acido, cioè la differenza fra ε ed E.

Ed ora in breve faccio osservare, pei dati delle colonne 3ª, 7ª, 8ª e 9ª, che il punto di ebollizione del solvente è sempre innalzato, e perciò esiste un abbassamento della tensione del suo vapore; questo abbassamento è più piccolo del teorico, ma non mai nullo o negativo, nemmeno nel caso dell'acido acetico, che presenta le maggiori depressioni del punto d'ebollizione.

Considerando infine che questi acidi per le loro proprietà fisiche e chimiche si trovano tutti rispetto al solvente nelle condizioni più sfavoreli per quanto io vado notando ai signori Parizek e Sule, le conclusioni che essi deducono dalle loro esperienze appariscono assai poco probabili.

Roloff ed io ci siamo occupati contemporaneamente dell'influenza della pressione esterna sui punti di ebollizione, colla differenza però che il Roloff ebbe lo scopo puramente fisico di studiare la variazione dei punti di ebollizione di un liquido, variando meccanicamente la pressione e traendo l'interessante conclusione che il metodo da lui adottato può servire specialmente al calcolo in modo molto semplice e sicuro dal calore di evaporazione dei liquidi, applicando la formola di Clausius: io all'incontro, con scopo puramente chimico corressi le variazioni dei punti di ebollizione dipendenti dalla variata pressione esterna, eliminando così il maggiore errore inerente al metodo e rendendo regolari le determinazioni e più esatti i pesi molecolari da queste dedotti.

Ultimamente il Jones pubblicò un bello studio, che verte sulla determinazione del grado di dissociazione dei corpi in soluzione acquosa diluitissima, modificando in modo opportuno l'apparecchio per il punto di congelamento (1). I risultati che, con tale processo, misurano la dissociazione non potrebbero essere più convincenti e più approssimati a quelli dedotti da Kohlrausch per via elettrolitica.

Io credo che un'analoga applicazione del metodo del punto di ebollizione potrà dare simili e forse più interessanti risultati per l'influenza che ha la temperatura sulla dissociazione elettrolitica.

Continuerò le ricerche da me iniziate aumentando per quanto mi sarà possibile il corredo esperimentale, onde arrivare a qualche conclusione definitiva intorno ad una questione di non dubbio valore per la fisico-chimica.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, Luglio 1893.

---

(1) Zeitschr. physikal. Chemie XI, Band. 4 Heft S. 529.

Bromuro di so

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = 1°,518

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Devia dal mole norn per
41,45	0,5641	1,36	1°,643	0°,125	56,57	9,46	—4
»	1,2049	2,91	1 ,784	0 ,266	56,88	9,41	—4
»	2,2468	5,42	2 ,080	0 ,562	50,14	10,68	—5
»	3,4965	8,43	2 ,376	0 ,858	51,11	10,48	—5
»	4,9628	11,97	2 ,680	1 ,162	53,56	9,99	—4
41,47	6,5934	15,90	3 ,136	1 ,618	51,10	10,48	—5
»	8,6169	20,78	3 ,661	2 ,143	50,42	10,62	—5

Br = 103

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 753^{mm},62$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,7650$

zza ome- ca otta 0°	Temperatura corrisp. di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
mm,84	99°,7732	—0°,0082	1°,635	1°,117	60,44	8,86	—41,32
mm,84	99 ,7732	—0 ,0082	1 ,776	0 ,258	58,65	9,13	—43,03
mm,12	99 ,8204	—0 ,0554	2 ,025	0 ,507	55,58	9,63	—46,03
m,77	99 ,8075	—0 ,0425	2 ,334	0 ,816	53,72	9,97	—47,84
mm,84	99 ,7362	+0 ,0288	2 ,709	1 ,191	52,26	10,24	—49,26
mm,34	99 ,7547	+0 ,0103	3 ,146	1 ,628	50,76	10,54	—50,71
mm,00	99 ,7051	+0 ,0599	3 ,721	2 ,203	49,04	10,91	—52,38

Cloruro di stron

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = $3^0,777$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Devia dal molec no per
44,23	0,8592	1,94	$3^0,910$	$0^0,133$	75,84	10,86	—
»	2,0085	4,54	4 ,093	0 ,316	74,70	11,02	—5
»	3,5443	8,01	4 ,386	0 ,609	68,39	12,05	—
»	5,5301	12,50	4 ,837	1 ,060	61,32	13,44	—6
»	7,6249	17,24	5 ,348	1 ,571	57,06	14,44	—

dro $SrCl_2 = 158,5$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 757^{mm},84$

Temperatura corrispondente d'ebollizione $= 99^0,9206$

za me- ca ta 0°	Temperatura corrisp di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
m,44	99°,9059	+0°,0147	3°,925	0°,148	68,16	12,09	—56,99
m,86	99 ,8846	+0 ,0360	4 ,129	0 ,352	67,06	12,28	—57,69
m,66	99 ,8772	+0 ,0434	4 ,429	0 ,652	63,88	12,90	—59,69
m,74	99 ,8802	+0 ,0404	4 ,877	1 ,100	59,09	13,94	—62,71
m,55	99 ,8731	+0 ,0475	5 ,395	1 ,618	55,40	14,87	65,04

Bicloruro di merc

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = *Termometro* I = 5°,107

» » » » » » II = 1°,665

Differenza fra i due Termometri in g.° = 3°,442

gr. di solvente	gr. sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione del solvente	P. di ebollizione della soluzione	Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente d'ebollizione	Corr... in... al p... d'el... zi...
36,93	1,3609	3,685	5°,110	1°,742	756mm,69	99°.8783	—0°
»	2,5802	6,986	5 ,194	1 ,876	759mm,00	99 ,9633	—0
»	4,0246	10,897	5 ,169	1 ,916	758mm,35	99 ,9394	—0
»	5,6961	15,424	5 ,096	1 ,920	756mm,34	99 ,8654	+0
»	7,6775	20,789	5 ,105	1 ,988	756mm,47	99 ,8702	+0
»	9,3593	25,343	5 ,068	2 ,022	755mm,68	99 ,8411	+0

$Cl_2 = 271$

Altezza barometrica ridotta a $= 756^{mm},67$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,8776$

... di ...lli... ...ne ...etto ...la ...ione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalzamenti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osservazione barometrica	pel confronto dei termometri		per l' osservazione barometrica	pel confronto dei termometri
1	0°.077	248,8	0°,076	0°,074	—0°,002	252,1	258,9
...90	0 ,211	172,1	0 ,125	0 ,124	—0 ,001	290,6	292,9
4	0 ,251	225,7	0 ,180	0 ,189	—0 ,000	299,8	299,8
...32	0 ,255	314,5	0 ,267	0 ,266	—0 ,001	360,3	301,5
...95	0 ,323	334,6	0 ,330	0 ,325	— 0 ,005	327,5	332,6
...58	0 ,357	369,1	0 ,393	0 ,396	+0 ,003	335,3	332,7

Nitrato di potas

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5^{0},2

P. di ebollizione del solvente = 1^{0},737

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Deviazi dal p moleco norm per 1
42,29	0,7491	1,77	1^{0},912	0^{0},175	52,59	9,98	—47,
»	1,6225	3,84	2 ,083	0 ,346	57,71	9,10	—46,
»	2,6944	6,37	2 ,284	0 ,547	60,55	8,67	—40,
»	3,6506	8,63	2 ,475	0 ,738	60,80	8,63	—39
»	4,8129	11,38	2 ,690	0 ,953	62,09	8,45	—38
»	5,8998	13,95	2 ,920	1 ,183	61,31	8,56	—3
»	7,1106	16,81	3 ,120	1 ,383	63,20	8,30	—37

$O_3 = 101$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 760^{mm},21$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 100^0,0077$

zza me- ca ta 0°	Temperatura corrisp. di ebollizione	Correzione in g°. al P. di eb.	Ponto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
m,61	100°,0224	—0°,0147	1°,897	0°,160	57,52	9,12	—43,04
m,32	100 ,0117	—0 ,0040	2 ,079	0 ,342	58,38	8,99	—42,19
,26	100 ,0095	—0 ,0018	2 ,282	0 ,545	60,77	8,63	—39,83
m,60	100 ,0220	—0 ,0143	2 ,461	0 ,724	61,43	8,47	—39,17
m,64	100 ,2035	—0 ,0158	2 ,674	0 ,937	62,93	8,31	—37,69
m,48	100 ,0547	—0 ,0466	2 ,873	1 ,136	63,85	8,22	—36,78
m,95	100 ,0348	—0 ,0271	3 .093	1 ,356	64,46	8,14	—36,17

Nitrato d'arge

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = 3°,834

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare* trovato	Devi dal molec norr per
44,78	0,9744	2,17	3°,958	0°,124	90,00	9,66	—
»	1,5466	3,45	4 ,011	0 ,177	101,35	8,72	—4
»	2,0954	4,68	4 ,070	0 ,236	103,11	8,57	—
»	2,7538	6,15	4 ,154	0 ,320	99,90	8,84	—4
»	3,6084	8,06	4 ,248	0 ,414	101,23	8,74	—4
»	4,5973	10,27	4 ,386	0 ,552	96,74	9,13	—4
»	5,8982	13,17	4 ,503	0 ,669	102,35	8,63	—3

$NO_3 = 170$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 760^{mm},21$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 100^0,0077$

ezza me- ica otta 0^0	Temperatura corrisp. di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
^{m},61	$100^0,0224$	$-0^0,0147$	$3^0,943$	$0^0,109$	103,52	8,53	−39,10
^{m},32	100 ,0117	−0 ,0040	4 ,007	0 ,173	103,69	8,52	−39,00
^{m},26	100 ,0095	−0 ,0018	4 ,068	0 ,234	104,00	8,50	−38,82
^{m},60	100 ,0220	−0 ,0143	4 ,140	0 ,306	104,50	8,45	−38,52
^{m},64	100 ,0235	−0 ,0158	4 ,232	0 ,398	105,30	8,39	−38,05
^{m},48	100 ,0543	−0 ,0466	4 ,339	0 ,505	105,73	8,35	−37,80
^{m},95	100 ,0348	−0 ,0271	4 ,476	0 ,642	106,68	8,34	−37,24

Solfato di pota

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = $1^0,609$

gr. di solvente	gr. sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Devia dal mole norr per
41,55	0,6395	1,54	$1^0,717$	$0^0,108$	74,14	12,20	—57
»	1,4509	3,49	1 ,765	0 ,156	116,33	7,77	—33
»	2,4463	5,89	1 ,880	0 ,271	113,01	7,99	—3
»	3,5622	8,57	2 ,032	0 ,423	105,35	8,57	—3
»	5,1692	12,44	2 ,334	0 ,725	89,22	10,14	—48
»	7,3382	17,66	2 ,617	1 ,008	91,10	9,92	—47

$O_4 = 174$

Altezza barometrica ridotta a 0° = 756^{mm},16

Temperatura corrispondente d' ebollizione = 99°,8588

zza me- a tta 0°	Temperatura corrisp. di ebollizione	Correzione in gr. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento moleco lare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
,16	99°,8219	+0°,0369	1°,754	0°,145	55,22	16,38	—68,26
,19	99 ,7861	+0 ,0727	1 ,838	0 ,229	79,24	11,41	—54,45
,45	99 ,7587	+0 ,1001	1 ,980	0 ,371	82,55	10,97	—52,55
,44	99 ,7584	+0 ,1004	2 ,132	1 ,523	85,20	10,60	—51,03
,76	99 ,8440	+0 ,0148	2 ,349	1 ,740	87,41	10,35	- 49,76
,58	99 ,8370	+0 ,0218	2 ,639	1 ,030	89,14	10,14	—48,77

Cromato di pota

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = $3^0,707$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Devia dal mole nor per
43,14	0,5383	1,25	$3^0,780$	$0^0,073$	89,04	11,32	—5
»	1,1118	2,58	3 ,786	0 ,079	169,82	5,94	—1
»	1,8234	4,23	3 ,855	0 ,148	148,68	6,79	—2
»	2,8463	6,60	3 ,993	0 ,286	120,00	8,40	—3
»	4,1594	9,64	4 ,254	0 ,547	91,64	11,00	—5
»	5,9185	13,72	4 ,479	0 ,772	92,41	10,91	—5
»	7,5459	17,26	4 ,663	0 ,956	93,77	10,74	—5
»	9,8101	22,74	4 ,990	1 ,283	92,16	10,94	—5
»	13,0505	30,25	5 ,478	1 ,771	88,81	11,35	—5

rO_4 = 194

Altezza barometrica ridotta a = 756^{mm},16

Temperatura corrispondente di ebollizione = 99^0,8588

zza o- ica tta 0	Tempe- ratura corrisp. d'ebolli- zione	Corre- zione in g. al punto d'ebolli- zione	Punto di ebolli- zione corretto della soluzione	Innalza- mento corretto	Peso moleco- lare corretto	Innalza- mento moleco- lare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
,16	99^0,8219	+0^0,0369	3^0,817	0^0,110	59,09	17,07	—69,54
,19	99 ,7861	+0 ,0727	3 ,859	0 ,152	88,26	11,42	—54,50
,45	99 ,7587	+0 ,1001	3 ,955	0 ,248	88,69	11,37	—54,28
,44	99 ,7584	+0 ,1004	4 ,093	0 ,386	88,91	11,33	—54,17
,76	99 ,8440	+0 ,0148	4 ,269	0 ,562	89,19	11,30	—54,02
,58	99 ,8370	+0 ,0218	4 ,501	0 ,794	89,84	11,22	—53,69
,77	99 ,8075	+0 ,0513	4 ,714	1 ,007	89,12	11,31	—54,06
,87	99 ,8112	+0 ,0476	5 ,038	1 ,331	88,84	11,35	—54,20
,88	99 ,8116	+0 ,0472	5 ,525	1 ,818	86,52	11,65	—55,36

Bicromato di pota

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = 1°,549

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento mocolare trovato	Devi… dal mole… no per…
43,58	0,7197	1,65	1°,620	0°,071	120,84	12,65	—
»	1,5504	3,56	1 ,702	0 ,153	120,98	12,61	—
»	2,5271	5,80	1 ,790	0 ,241	125,14	12,21	—
»	3,4104	7,83	1 ,873	0 ,324	125,66	12,16	—
»	4,4442	10,20	1 ,971	0 ,422	125,68	12,16	—
»	5,2742	12,10	2 ,180	0 ,631	99,71	15,33	—

$_2O_7 = 294$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 754^{mm},71$

Temperatura corrispondente d'ebollizione $= 99^0,8053$

za ne- a ta ⁰	Tempera- tura corrisp di ebolli- zione	Corre- zione in gr°. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalza- mento corretto	Peso moleco- lare corretto	Innalza- mento moleco- lare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
,63	99°,8023	+0°,0030	1°,623	0°,074	115,94	13,18	—60,56
,58	99 ,8005	+0 ,0048	1 ,707	0 ,158	117,16	13,04	—60,14
,33	99 ,7913	+0 ,0140	1 ,804	0 ,255	118,27	12,92	—59,77
,22	99 ,7872	+0 ,0121	1 ,885	0 ,336	121,17	12,65	—58,78
,34	99 ,7916	+0 ,0137	1 ,985	0 ,436	121,65	12,56	—58,62
,80	99 ,9192	—0, 1139	2 ,066	0 ,517	121,70	12,56	—58,60

Acido jod

Innalzamento moleeolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = Termometro $I = 3^0,855$

" " " " " " $II = 1^0,759$

Differenza fra i due Termometri in g.° = $2^0,096$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione del solvente	P. di ebollizione della soluzione	Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrisp. di ebollizione	Cor zio in a P. d
42,66	1,1747	2,753	3°,801	1°,819	759mm,45	99°,9805	+0°
»	1,7654	4,138	3 ,796	1 ,860	759mm,20	99 ,9706	+0
»	2,4729	5,796	3 ,795	1 ,913	759mm,18	99 ,9699	+0
»	3,2855	7,701	3 ,791	1 ,973	759mm,19	99 ,9702	+0
»	4,1502	9,728	3 ,815	2 ,050	759mm,69	99 ,9886	+0
»	5,2005	12,190	3 ,798	2 ,108	759mm,28	99 ,9736	+0

O_2 = 175,5

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 760^{mm},85$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 100^0,0311$

…to di …lli- …e …etto …la …ione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalzamenti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osservazione barometrica	pel confronto dei termometri		per l' ossservazione barometrica	pel confronto dei termometri
…870	0^0,060	238,5	0^0,111	0^0,114	$+0^0$,003	128,9	125,5
…920	0 ,101	213,0	0 ,161	0 ,160	—0 ,001	133,5	134,4
…974	0 ,154	195,7	0 ,215	0 ,214	—0 ,001	140,1	140,8
…034	0 ,214	187,1	0 ,275	0 ,278	+0 ,003	145,6	144,0
…092	0 ,291	173,8	0 ,333	0 ,331	—0 ,002	151,9	152,8
…165	0 ,349	181,6	0 ,406	0 ,406	0 ,000	156,1	156,1

Acido ossal

Calcolato

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = *Termometro* $I = 3^0,770$

» » » $II = 1^0,672$

Differenza fra i due Termometri in g^0. = $2^0,098$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione		Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente di ebollizione	Correz in g al pu d'ebo zion
			del solvente	della soluzione			
46,56	0,9473	2,034	3°,782	1°,857	758mm,66	99°,9508	—0°,0
47,05	2,1707	4,613	3 ,775	2 ,010	758mm,53	99 ,9459	—0 ,0
47,52	3,3372	7,022	3 ,736	2 ,130	757mm,37	99 ,9033	+0 ,0
48,09	4,7632	9,904	3 ,815	2 ,379	759mm,69	99 ,9886	—0 ,0
48,62	6,0812	12,507	3 ,820	2 ,575	759mm,69	99 ,9886	—0 ,
49,15	7,4133	15,083	3 ,779	2 ,736	759mm,24	99 ,9721	—0 ,0
49,70	8,7861	17,678	3 ,665	2 ,787	755mm,64	99 ,8396	+0 ,

OH + $2H_2O$ = 126

OOH = 90

Altezza barometrica ridotta a 0^0 = $758^{mm},43$

Temperatura corrispondente di ebollizione = $99^0,9423$

...o di ...olli-...one ...etto ...lla ...zione	Innalza-mento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento corretto per l'osservazione barometrica	Innalzamento corretto pel confronto dei termometri	Differenza fra i due innalzamenti corretti	Peso molecolare corretto per l'osservazione barometrica	Peso molecolare corretto pel confronto dei termometri
849	0^0,185	57,17	0^0,177	0^0,173	-0^0,004	59,75	61,13
,006	0 ,338	70,96	0 ,334	0 ,333	−0 ,001	71,81	72,03
169	0 ,458	79,72	0 ,497	0 ,492	−0 ,005	73,46	74,21
,333	0 ,707	72,84	0 ,661	0 ,662	+0 ,001	77,91	77,79
529	0 ,903	72,02	0 ,857	0 ,853	−0 ,004	75,88	76,24
706	1 ,064	73,71	1 ,034	1 ,035	+0 ,001	75,85	75,77
,890	1 ,115	82,44	1 ,213	1 ,220	+0 ,002	75,47	75,34

Acido succin

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = Termometro I = 3°,653

" " " *II* = 1°,558

Differenza fra i due Termometri in g°. = 2°,095

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione del solvente	P. di ebollizione della soluzione	Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente d'ebollizione	Correz in g al p d'ebo zio
40,93	1,2799	3,127	3°,639	1°,684	754mm,68	99°,8042	+0°,0
»	2,4019	5,868	3 ,637	1 ,790	754mm,65	99 ,8030	+0 ,
»	3,6203	8,845	3 ,633	1 ,092	754mm,50	99 ,7975	+0 ,
»	5,0820	12,416	3 ,620	2 ,035	754mm,18	99 ,7858	+0 ,
»	6,5474	15,996	3 ,586	2 ,147	753mm,28	99 ,7525	+0 ,
»	8,0023	19,551	3 ,583	2 ,278	753mm,13	99 ,7469	+0 ,0
»	9,5271	23,276	3 ,585	2 ,420	753mm,19	99 ,7491	+0 ,
»	11,1473	27,232	3 ,625	2 ,610	754mm,20	99 ,7865	+0 ,
»	12,8447	31,382	3 ,587	2 ,732	753mm,19	99 ,7491	+0 ,

$H_2(COOH)_2 = 118$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 754^{mm},97$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,8149$

to di olli- ione rretto ella uzione	Innalza- mento termome- trico osservato	Peso moleco- lare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalza- menti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri		per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri
°,695	0°,126	129,0	0°,137	0°,140	+0°,003	118,6	116,1
,802	0 ,232	131,5	0 ,244	0 ,248	+0 ,004	125,0	123,0
,919	0 ,344	133,7	0 ,361	0 ,364	+0 ,003	127,4	126,3
,064	0 ,477	135,3	0 ,506	0 ,510	+0 ,004	127,5	126,5
2 ,209	0 ,589	142,9	0 ,651	0 ,656	+0 ,005	127,7	126,7
2 ,346	0 ,720	141,2	0 ,788	0 ,790	+0 ,002	129,0	128,6
2 ,486	0 ,862	140,4	0 ,928	0 ,930	+0 ,002	130,4	130,1
2 ,638	1 ,052	134,6	1 ,080	1 ,080	0 ,000	131,1	131,1
2 ,798	1 ,174	139,0	1 ,240	1 ,240	0 ,000	131,6	131,6

Acido tartrico C,

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = Termometro I = 3°,735

» » » *II* = 2°,205

Differenza fra i due Termometri in g°. = 1°,530

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eboilizione		Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente d'ebollizione	Correzi in g al pu d'ebo zion
			del solvente	della soluzione			
42,10	1,0719	2,546	3°,740	2°,303	756mm,75	99°.8805	—0°,
»	2,2629	5,375	3 ,811	2 ,472	758mm,74	99 ,9537	—0 ,0
»	3,7078	8,807	3 ,816	2 ,610	758mm,88	99 ,9589	—0 ,
»	5,6065	13,317	3, 815	2 ,776	758mm,77	99 ,9548	—0 ,
»	7,7916	18,507	3 ,780	2 ,941	757mm,82	99 ,9199	—0 ,
»	10,4282	24,770	3 ,770	3 ,185	757mm,47	99 ,9070	—0 ,0

O)$_2$(COOH$_2$ = 150

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 756^{mm},75$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,8739$

to di lli- ne etto la ione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalzamenti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osservazione barometrica	pel confronto dei termometri		per l' ossservazione barometrica	pel confronto dei termometri
296	0°,098	135,0	0°,091	0°,093	+0°,002	145,4	142,3
398	0 ,273	102,3	0 ,193	0 ,197	+0 ,004	144,8	141,6
25	0 ,405	113,0	0 ,320	0 ,324	+0 ,004	143,1	141,3
95	0 ,571	121,2	0 ,490	0 ,491	+0 ,001	141,3	141,0
895	0 ,736	130,7	0 ,690	0 ,691	+0 ,001	139,4	139,2
,152	0 ,980	131,4	0 ,947	0 ,945	—0 ,002	136,0	136,3

Acido citrico C_3H_4 . C

Calcolato per C

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5°,2

P. di ebollizione del solvente = 2°,247

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. della soluzione	Innalzamento termometrico osservato	Peso molecolare trovato	Innalzamento molecolare trovato	Devi dal molec norn per
38,75	0,9362	2,42	2°,309	0°,062	202,9	5,33	+ 5
38,84	1,8946	4,88	2 ,356	0 ,109	232,8	4,28	+21
38,97	3,2552	8,35	2 ,449	0 ,202	214,9	4,64	+11
39,13	4,9921	12,76	2 ,585	0 ,338	196,3	5,08	+ 2
39,32	7,0004	17,80	2 ,732	0 ,485	190,8	5,23	— 0

OH)$_2$ + H_2O = 210

(COOH)$_2$ = 192

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 757^{mm},84$

Temperatura corrispondente d'ebollizione $= 99^0,9206$

zza me- a tta 0	Temperatura corrisp di ebollizione	Correzione in gr°. al P. di eb.	Punto di ebolliz. corretto della soluzione	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto	Innalzamento molecolare corretto	Deviazione dal peso molecolare normale per 100
m,44	99°,9059	+0°,0147	2°,324	0°,077	163,4	6,56	—14,89
,86	99 ,8846	+0 ,0360	2 ,392	0 ,145	175,0	5,70	— 8,85
m,66	99 ,8772	+0 ,0434	2 ,492	0 ,245	177,2	5,63	— 7,70
m,74	99 ,8802	+0 ,0404	2 ,625	0 ,378	175,5	5,68	— 8,59
,55	99 ,8731	+0 ,0475	2 ,779	0 ,352	173,9	5,73	— 9,42

Man

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = 5^{0},2

P. di ebollizione del solvente = Termometro $I = 3^{0}$,532

" " " $II = 2^{0}$,004

Differenza fra i due Termometri in g^{0}. = 1^{0},528

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione del solvente	P. di ebollizione della soluzione	Altezza barometrica ridotta a 0^{0}	Temperatura corrispon. dente di ebollizione	Corr in al p d'e zio
42,53	1,3592	3,195	3^{0},560	2^{0},127	752^{mm},28	99^{0},7155	-0^{0},
»	2,7703	6,513	3 ,548	2 ,213	751^{mm},95	99 ,7032	—0 ,
»	4,2890	10,084	3 ,506	2 ,267	750^{mm},81	99 ,6610	+0 ,
»	6,0294	14,176	3 ,519	2 ,397	751^{mm},18	99 ,6748	+0 ,
»	8,2359	19,364	3 ,544	2 ,562	751^{mm},91	99 ,7018	—0 ,
»	11,7022	27,515	3 ,497	2 ,693	750^{mm},66	99 ,6554	+0 ,
»	15,5908	36,658	3 ,499	2 ,695	750^{mm},71	99 ,6573	+0 ,

$I_6(OH)_6 = 182$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 751^{mm},66$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,6925$

o di lli- ne etto lla ione	Innalza- mento termome- trico osservato	Peso moleco- lare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalza- menti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri		per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri
104	$0^0,123$	135,0	$0^0,100$	$0^0,095$	$-0^0,005$	166,1	174,8
,202	0 ,209	162,0	0 ,198	0 ,193	—0 ,005	171,0	175,4
98	0 ,263	199,3	0 ,294	0 ,289	—0 ,005	178,3	181,4
15	0 ,393	187,5	0 ,411	0 ,404	—0 ,007	179,3	182,4
553	0 ,558	180,4	0 ,549	0 ,546	—0 ,003	183,4	184,4
30	0 ,689	207,6	0 ,726	0 ,724	—0 ,002	197,0	197,6
000	0 ,96i	198,3	0 ,996	0 ,994	—0 ,002	191,3	191,7

Saccar

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $5^0,2$

P. di ebollizione del solvente = *Termometro* *I* = $2^0,884$

» » » *II* = $2^0,248$

Differenza fra i due Termometri in g^o. = $0^0,636$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di ebollizione del solvente	P. di ebollizione della soluzione	Altezza barometrica ridotta a 0°	Temperatura corrispondente d'ebollizione	Correz in g al p d'ebo zion
38,83	2,2425	5,775	2°,794	2°,248	755mm,97	99°.8518	+0°,0
»	3,3759	8,694	2 ,929	2 ,426	759mm,68	99 ,9883	—0 ,
»	4,7978	12,355	3 ,063	2 ,615	763mm,31	100 ,1213	—0 ,1
»	6,3304	16,302	2 ,930	2 ,539	759mm,71	99 ,9894	—0 ,
»	8,1262	20,927	2 ,982	2 ,656	761mm,03	100 ,0378	—0 ,

$H_{22}O_{11} = 342$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 758^{mm},50$

Temperatura corrispondente di ebollizione $= 99^0,9449$

o di olli- one retto ella ione	Innalza- mento termome- trico osservato	Peso moleco- lare trovato	Innalzamento corretto		Differenza fra i due innalza- menti corretti	Peso molecolare corretto	
			per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri		per l'osserva- zione barome- trica	pel confronto dei termo- metri
341	0°,000	—	0°,093	0°,090	—0°,003	322,9	333,6
,383	0 ,178	253,9	0 ,135	0 ,133	—0 ,002	334,8	339,9
439	0 ,367	175,0	0 ,191	0 ,188	— 0 ,003	336,3	341,6
,495	0 ,291	291,3	0 ,247	0 ,245	—0 ,002	343,2	346,0
,562	0 ,408	266,7	0 ,315	0 ,310	—0 ,005	345,4	351,0

Solvente-Benzolo

Fer

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $26^0,7$

Altezza barometrica ridotta a $0^0 = 756^{mm},83$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. del solvente	P. di eb. della soluzione	Altezz barometr osserv ridot a 0°
33,73	0,4849	1,437	$3^0,222$	$2^0,236$	756mm,
»	0,8618	2,554	3 ,236	2 ,516	757mm,
»	1,5884	4,709	3 ,248	3 ,024	757mm,

$_5$. OH = 94

P. di ebollizione del solvente = Termometro $I = 3^0,226$

" " " " " " $II = 1^0,884$

Differenza fra i due Termometri in g.° $= 1^0,342$

zamento ometrico servato	Peso molecolare trovato	Variazione barometrica	Innalzameuto corretto	Peso molecolare corretto
°,352	108,9	—0mm,10	0°,3ˉ6	107,7
,632	107,8	+0mm,25	0, 622	109,6
,141	110,1	+0mm,52	1 ,119	112,3

Solvente-Benzolo Resorc

Innalzamento molecolare per 100 *gr. di solvente* = $26^{0},7$

Altezza barometrica osservata ridotta a $0^{0} = 756^{mm},68$

gr. di solvente	gr. di sostanza	gr. di sostanza per 100 gr. di solvente	P. di eb. del solvente	P. di eb. della soluzione	Altez: baromet osserv ridott a 0°
37,48	0,4705	1,255	$3^{0},172$	$2^{0},100$	$755^{mm},$
»	0,9652	2,575	3 ,153	2 ,328	755^{mm}
»	1,4424	3,848	3 ,120	2 ,420	$754^{mm},$

$H_4(OH)_2 = 110$

P. di ebollizione del solvente = Termometro I = 3°,220

" " " *II* = 1°,878

Differenza fra i due Termometri in g°. = 1°,342

alzamento mometrico sservato	Peso molecolare trovato	Variazione barometrica	Innalzamento corretto	Peso molecolare corretto
0°,222	150,9	—1mm,27	0°,270	124,1
0 ,450	152,7	—1mm,68	0 ,517	132,9
0 ,542	189,5	—2mm,38	0 ,642	160,0

Sopra un modo di formazione del sale argentico dell'acido azotidrico;

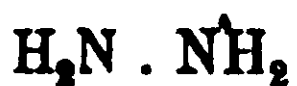
di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 24 luglio 1893*).

È noto che molte sostanze contenenti il gruppo amminico, possono reagire con l'acido nitroso per dare i diazocomposti. Derivati di questo genere si possono ottenere dalle ammine aromatiche, da alcuni eteri amidati, dall'amidoguanidina, e ceme ultimamente ha fatto vedere W. Wislicenus ([1]), anche dall'idrossilammina. In quest'ultimo caso si ottiene, naturalmente, l'acido iponitroso:

$$HO . NH_2 + NO_2H = HO . N : N . OH + H_2O .$$

Era perciò interessante di vedere se nell'idrazioa, scoperta da Curtius,

$$H_2N . NH_2$$

entrambi i gruppi amminici, nelle opportune condizioni, potessero reagire con l'acido nitroso per dare il composto

$$HO . N : N . N : N . OH \quad ,$$

che conterrebbe quattro atomi di azoto fra loro riuniti, di cui in chimica inorganica ancora non si ha esempio. Fra i composti organici invece, sostanze di tal genere, che però differiscono per la posizione dei doppi legami, sono note da lungo tempo, ed a questo riguardo basti ricordare i tetrazoni, scoperti da Emilie Fischer ([2]), i quali contengono la catena

$$: N . N : N . N :$$

Da alcune esperienze che finora ho eseguite, sembra però che un solo gruppo amminico dell'idrazina sia in grado di reagire con l'acido nitroso. Siccome l'acido nitroso libero la decompone in altro senso, così ho ritenuto opportuno impiegare il nitrito d'argento.

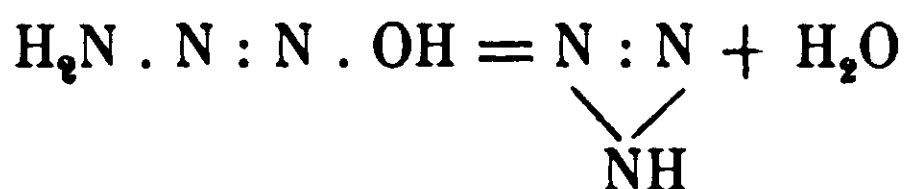
([1]) Berl. Berichte XXVI, 771.
([2]) Liebig's Annalen 199, 281.

Aggiungendo ad una soluzione, satura a freddo, di nitrito di argento, una soluzione di solfato d' idrazina, immediatamente il liquido s' intorbida e si separano aghettini bianchi, che vengono raccolti su filtro e lavati con acqua bollente. Il composto in tal modo ottenuto presenta tutti i caratteri del sale argentico dell'acido azotidrico, descritto da Curtius, il più saliente dei quali è, senza dubbio, il suo straordinario potere esplosivo. Pochi milligrammi di questa sostanza, riscaldati sopra una lamina metallica, prima fondono e quindi improvvisamente si decompongono con detonazione e luce azzurrognola, simili a quelle che si osservano nelle scariche dei condensatori.

La reazione dunque è avvenuta probabilmente secondo l' uguaglianza:

$$H_2N \,.\, NH_2 + NO_2H = H_2N \,.\, N : N \,.\, OH + H_2O\,,$$

ed indi

$$H_2N \,.\, N : N \,.\, OH = \underset{\diagdown\diagup \atop NH}{N : N} + H_2O$$

L'acido azotidrico, od i suoi sali, sono stati ottenuti per la prima volta da Curtius ([1]) per azione dell'acido nitroso sopra alcune idrazine, p. es: sulla benzoilidrazina,

$$C_6H_5 \,.\, CO \,.\, NH \,.\, NH_2$$

oppure da alcuni derivati organici contenenti la catena ([2]).

$$.\, NH \,.\, N : N \,.\, OH \,.$$

È stato inoltre preparato da Noelting e Grandmougin ([3]) da alcune nitrofenilazoimidi, da Thiele ([4]) per mezzo dell'amidoguanidina ed infine da W. Wislicenus ([5]) facendo reagire il protossido di azoto sopra la sodioamide.

Però questi processi sono per lo più lunghi e complicati, talchè

([1]) Berl. Berichte XXIII, 3023.
([2]) Ibid. XXIV, 3341.
([3]) Ibid. XXIV, 2546.
([4]) Liebig's Annalen, 270, 1.
([5]) Berl. Berichte XXV, 2084.

poco si prestano specialmente quando si vogliano ottenere piccole quantità di sostanza.

Mediante la reazione da me descritta si ottiene invece con tutta facilità e direttamente il sale d'argento dell' acido azotidrico, che indubbiamente è uno dei suoi derivati più caratteristici.

Ora che il solfato d'idrazina si trova in commercio (il prodotto da me adoperato proveniva da Kahlbaum) questa reazione si presta anche per eseguire una bella esperienza di corso.

A questo scopo si riempie fino a metà circa, una provetta con soluzione satura di nitrito d'argento e vi si aggiunge una soluzione pure satura di solfato d'idrazina. Dopo qualche istante si raccoglie sopra un filtro il precipitato bianco e cristallino, che viene lavato con acqua. Riscaldando un po' della sostanza ancora umida, oppure il filtro stesso sopra una lamina o rete metallica, avviene una forte detonazione.

Continuerò lo studio di questa reazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Giugno 1893.

Sulla trasformazione del carbazolo in indolo;

nota di CARLO UMBERTO ZANETTI.

(*Giunta il 24 luglio 1893*).

Il carbazolo viene generalmente considerato come il composto che nella serie pirrolica corrisponde al fenantrene, e difatti, come fece notare segnatamente S. Hooker [1], esso possiede realmente alcuni dei caratteri del pirrolo e dell'indolo.

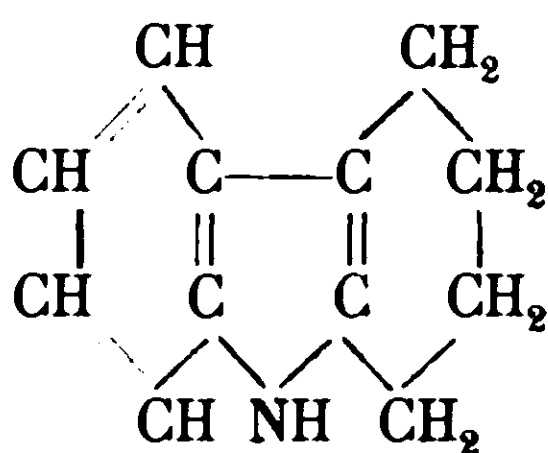
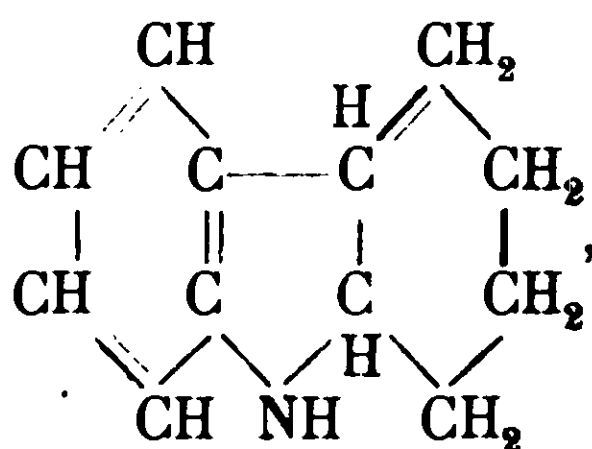
La trasformazione del carbazolo nei termini più semplici della serie, p. es. in indolo, non è stata però finora effettuata. E pure fra i derivati del carbazolo già noti ve ne è uno, che può dirsi di già composto indolico.

Graebe e Glaser [2] ottennero per azione dell' acido jodidrico e fosforo sul carbazolo un derivato esaidrogenato, la carbazolina, che

[1] Berl. Ber. XXI, 3299.

[2] Liebig's Annalen **163**, pag. 352, 358.

è un alcaloide, ed un tetraidrocarbazolo, che non possiede proprietà basiche sensibili.

Supponendo che gli idrogeni addizionati si trovino distribuiti asimmetricamente, cioè sopra uno solo degli anelli benzolici del carbazolo, i due composti avrebbero le seguenti formule di struttura:

```
     CH      CH2                 CH      CH2
   //  \    /  \               //  \   H//  \
CH      C——C    CH2         CH      C——C     CH2
|       ||  ||   |          |       ||  |     |   ,
CH      C   C   CH2         CH      C   C    CH2
   \\  / \ / \  /              \\  / \ /H\  /
    CH   NH   CH2               CH   NH   CH2
  tetraidrocarbazolo              carbazolina
```

dalle quali risulta che il primo di essi dovrebbe avere i caratteri di un omologo dell'indolo bisostituito nel nucleo pirrolico, ed il secondo quelli di un indolo biidrogenato.

Se le cose stanno realmente in questo modo, si doveva poter trasformare facilmente il tetraidrocarbazolo in indolo, seguendo il metodo con il quale Ciamician e Zatti (1) prepararono questo dal metilchetolo.

Difatti l'esperienza confermò pienamente la supposizione, soltanto invece di ottenere l'acido α-β-indoldicarbonico, si forma per fusione del tetraidrocarbazolo con potassa l'acido *α-indolcarbonico*, da cui, per distillazione con calce viva, Ciamician e Zatti ebbero appunto l'indolo.

Il tetraidrocarbazolo di Graebe e Glaser e la carbazolina avranno perciò molto probabilmente le formule da me proposte.

Graebe e Glaser prepararono il tetraidrocarbazolo dal cloridrato di carbazolina per riscaldamento a 300°; io ho trovato però, che questo metodo non si presta molto bene per ottenere grandi quantità della sostanza cercata, si raggiunge invece meglio lo scopo riducendo il carbazolo con sodio ed alcool amilico.

(1) Gazz. chim. XVIII, 387.

Preparazione dell'idrocarbazolo.

I migliori risultati nella preparazione del tetraidrocarbazolo si ottengono operando nel seguente modo.

Si sciolgono grammi 20 di carbazolo in 500 grammi di alcool amilico anidro riscaldando in apparecchio a ricadere; nel liquido bollente si introducono a piccole porzioni per volta, ma rapidamente in modo da mantenere una reazione assai viva, gr. 35 di sodio metallico. Quando la reazione è terminata, si aggiunge un po' di acqua per scomporre l'amilato sodico e si distilla in corrente di vapore, eliminando così l'alcool amilico. Nel pallone rimane uno strato oleoso bruno, galleggiante sulla soluzione acquosa alcalina quando questa è ancora calda, ma che per raffreddamento si solidifica.

Il prodotto solido viene raccolto su filtro, lavato accuratamente e spremuto fra tela per togliere le ultime traccie di alcool amilico che meccanicamente può trattenere.

Dopo questi trattamenti si scioglie in pochissimo alcool etilico, e la soluzione alcoolica calda si fa cadere in filo sottile entro acqua acidulata con acido cloridrico, e ciò onde separare dal prodotto principale della reazione piccole quantità di carbazolina, la quale si scioglie negli acidi diluiti, mentre l'idrocarbazolo si deposita in forma di precipitato solido colorato un po' in rosso. Esso si purifica bollendolo ripetutamente con alcool diluito a volumi uguali con acqua distillata, il quale, mentre discioglie l'idrocarbazolo, lascia indietro una sostanza resinosa semisolida e la parte di carbazolo rimasta inalterata. Le soluzioni alcooliche bollenti, separate per decantazione dalla parte indisciolta, lasciano depositare per raffreddamento la sostanza cristallizzata in squamette od aghetti riuniti poco colorati, che corrispondono circa al 60 per cento del carbazolo adoperato.

Dopo successive e rapide cristallizzazioni dall' alcool diluito a volumi uguali con acqua, questa sostanza si presenta in cristalli piccoli leggieri che fondono a 118-119° (Graebe e Glaser davano il punto di fusione del loro prodotto verso i 120°).

L'analisi dette numeri corrispondenti a quelli richiesti dal tetraidrocarbazolo

$$C_{12}H_{12}NH .$$

Gr. 0,1370 di sostanza diedero gr. 0,4238 di CO_2 e gr. 0,0956 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{12}H_{13}N$
C	84,36	84,21
H	7,75	7,60

Il tetraidrocarbazolo ha proprietà decisamente indoliche; strofinato fra le dita o riscaldato leggermente sulla lamina di platino manda un odore fecale, esposto all'aria si altera assai rapidamente colorandosi in giallo-bruno. Riscaldato con acido ossalico non dà la nota reazione bleu del carbazolo, ma si colora in rosso-fucsina pallido, reazione anche questa che Angeli in una recente pubblicazione disse caratteristica pei derivati dell'indolo.

Ossidazione dell' idrocarbazolo.

Ciamician e Zatti [1] fondendo con potassa l'α ed il β-metilindolo ottennero i rispettivi acidi α e β-indolcarbonici; quindi considerando, come dissi, l' idrocarbazolo quale indolo sostituito, volli ossidarlo seguendo il medesimo procedimento.

In un crogiuolo d' argento si fondono 15 parti di potassa per farle perdere tutta l'acqua che di solito contiene, e quando è un poco raffreddata, ma ancora liquida, si introduce rapidamente una parte di idrocarbazolo coprendo il crogiuolo con un vetro d'orologio per evitare che la sostanza si volatilizzi. Dopo ciò si riscalda a moderato calore, con che l' idrocarbazolo si trasforma nel composto potassico, il quale galleggia sull' alcali fuso come strato oleoso nero, riscaldando ancora un pochino di più incomincia la reazione con svolgimento gassoso; allora si cerca di mantenere per quanto si può costante la temperatura e si agita continuamente la massa con una spatolina di argento o di ferro. Lo strato oleoso nero lentamente va disciogliendosi nella potassa fusa ed il colorito della massa si fa più chiaro; però non bisogna insistere nel riscaldamento fino a che tutta la sostanza fusa diviene omogenea altrimenti la decomposizione va troppo oltre e si ottengono pessimi

[1] Loco citato.

risultati. Un'indicazione sicura del quando convenga arrestare l'operazione non si può dare, però mi sembra che il momento più opportuno sia quello quando la schiuma, che si forma alla superficie della massa fusa durante la reazione, da bruno nera diviene giallo bruna.

A questo punto si versa la sostanza fusa sopra una piastra di ferro onde si raffreddi rapidamente, e se l' operazione è andata bene la massa si presenta di struttura e colorito abbastanza omogeneo. Si riprende quindi il tutto con acqua e si filtra per separare un poco di idrocarbazolo sfuggito alla reazione; dal liquido filtrato, procedendo secondo le indicazioni date da Ciamician e Zatti [1] potei separare un acido, che cristallizzato dal benzolo fonde a 203-204°, e che all' analisi diede numeri corrispondenti a quelli calcolati per un acido *indolcarbonico*,

$$C_8H_5NH \, . \, COOH \, .$$

Gr. 0,1460 di sostanza fornirono gr. 0,3598 di CO_2 e gr. 0,0606 di H_2O.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7O_2N$
C	67,20	67,08
H	4,61	4,35

confermati anche da quelli ottenuti analizzando il suo sale argentico, il quale si ha trattando la soluzione del sale ammonico con soluzione di nitrato d'argento.

Gr. 0,3050 di sale argentico lasciarono come residuo gr. 0,1235 di Ag.

In cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_6NO_2Ag$
Ag	40,52	40,30

L'acido ottenuto dall' idrocarbazolo è certamente l'*α-indolcarbonico* in quanto che ha di questo il punto di fusione, inoltre fonde con piccolo svolgimento gassoso, mentre l' acido β-indolcarbonico fonde a 214° con decomposizione e non è molto solubile nell'acqua

[1] Loco citato.

e nel benzolo; con cloruro di bario nella soluzione del sale ammonico di quest' acido si ottiene un precipitato bianco, solubile a caldo, che per raffreddamento si depone cristallizzato in squamette.

Per stabilire in modo sicuro la identità mi giovai anche del diretto confronto con i due acidi indolcarbonici esistenti nella collezione di questo laboratorio.

Cercai di vedere inoltre se assieme a questo acido si formasse anche il suo isomero con il carbossile in posizione β, ma non potei constatarlo. Sembra che in questa reazione si formi preferibilmente l'acido α-indolcarbonico, il quale potrebbe derivare dall' acido bicarbonico, che si scinderebbe nella fusione con potassa perdendo un carbossile.

Mi riservo di studiare ulteriormente il comportamento dei derivati idrogenati del carbazolo nella speranza di portare nuovi fatti che confermino maggiormente le analogie di comportamento fra il carbazolo e l' indolo. A questo scopo sarà utile inoltre riprendere lo studio dell'acido carbazolcarbonico ottenuto molti anni or sono da Ciamician e Silber [1].

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Univrsità, luglio 1893.

Sopra alcuni derivati dell' acetilacetone;

memoria di C. U. ZANETTI.

(*Giunta il 24 luglio 1893*).

L'analogia di comportamento, che in molti casi si manifesta fra l'etere acetacetico e l'acetilacetone, mi indusse a studiare quest'ultimo con lo scopo principale di vedere se, adottando i metodi di sintesi di Harrow, Knorr. Paal ed altri, mi era possibile arrivare a derivati pirrolici, i quali per me avevano uno speciale interesse, non trascurando però nel corso del mio lavoro di tener conto di quelle reazioni, che potevano maggiormente mettere in rilievo il parallelismo di comportamento fra le due sostanze sopra accennate.

[1] Gazz. chim. XII, 272.

Alcuni anni or sono Knorr [1], riducendo con polvere di zinco in soluzione acetica quantità equimolecolari d'etere nitrosoacetoacetico ed etere acetoacetico, ottenne l' etere dell' acido αβ'-dimetil-α'β-pirroldicarbonico; era quindi da prevedersi che nella riduzione di molecole uguali di acetilacetone e del suo derivato nitrosilico si formasse un derivato del pirrolo; difatti la mia supposizione venne confermata dall'esperienza.

αβ'-dimetil-α'β-diacetilpirrolo (m-dimetil-m-diacetilpirrolo).

Ad una soluzione di gr. 10 di acetilacetone (2 mol.) in 60 cc. di acido acetico al 90 $^0/_0$ ben raffreddata con ghiaccio e sale, si versano lentamente gr. 4,30 (1 mol.) di nitrito potassico sciolto in 10 cc. di acqua, quindi, mantenendo il liquido ben freddo, si introducono, a piccole porzioni per volta, gr. 25 di polvere di zinco e si lascia il tutto a sè per un' ora circa. Dopo questo tempo si aggiunge al liquido acetico un egual volume di acqua bollente per sciogliere l'acetato di zinco depostosi, e si separa la soluzione dalla polvere di zinco inalterata filtrando alla pompa.

Nel filtrato si neutralizza la maggior parte dell' acido acetico libero con soluzione concentrata di carbonato sodico ed allora si separa sotto forma di piccoli fiocchi cristallini, leggermente colorati in roseo, il prodotto della reazione. Il rendimento corrisponde al 50 per cento del dichetone adoperato.

Per purificarlo si scioglie in etere acetico, scolorando se è necessario la soluzione con nero animale, e si precipita con etere petrolico. Il composto cristallizzato ancora parecchie volte da un miscuglio bollente di volumi eguali di etere acètico ed etere petrolico, si presenta in aghetti appiattiti, che fondono a 136°.

La sua composizione corrisponde alla formola:

$$C_{10}H_{13}NO_2.$$

I. gr. 0,1568 di sostanza dettero gr. 0,3836 di CO_2 e gr. 0,1072 di H_2O.

II. gr. 0,2028 di sostanza svolsero cc. 13,4 di azoto misurati a 9° e 762,2 mm.

(1) Liebig's Annalen, **236**, 318.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{10}H_{13}NO_2$
C	66,72	—	67,03
H	7,59	—	7,30
N	—	8,04	7,82

Questa sostanza è molto solubile anche a freddo nell'etere acetico, nell'alcool, nell'acetone, nel benzolo e nell'acido acetico concentrato; nell' acqua e nell'acido acetico diluito è solubile soltanto a caldo, nell'etere petrolico è quasi insolubile.

La formazione e la struttura di questo derivato del pirrolo è da esprimersi molto probabilmente con le seguenti formule :

$$\begin{array}{l} CH_3-CO \\ \quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-CNOH \end{array} + \begin{array}{l} H_2C-CO-CH_3 \\ | \\ OC.CH_3 \end{array} + 2H_2 = \begin{array}{c} CH_3.C-C.COCH_3 \\ \| \quad\quad \| \\ CH_3CO.C \quad C.CH_3 \\ \diagdown \; \diagup \\ NH \end{array} + 3H_2O$$

Esso presenta un interesse speciale anche per le sue proprietà basiche : sebbene sia un alcaloide molto debole è capace in determinate condizioni di dare dei sali, i quali vengono decomposti dall'acqua. Fra questi per la sua poca solubilità si distingue : il *cloroaurato*, che si ottiene sciogliendo il metadimetilmetadiacetilpirrolo nella minor quantità di acido cloridrico (d = 1,19), raffreddato con ghiaccio, ed aggiungendo una soluzione cloridrica concentrata e raffreddata di cloruro d'oro; quasi subito si separano piccoli aghetti gialli e rapidamente tutto il liquido viene trasformato in una poltiglia cristallina, che si raccoglie sopra un cono di platino filtrando alla pompa e si lava con piccole quantità di acido cloridrico. Il sale così ottenuto seccato nel vuoto sopra calce, fonde in un liquido verde scuro fra 120-130^0, previa decomposizione, che incomincia già verso i 70^0.

All'analisi dette numeri conformi a quelli richiesti dalla formula:

$$C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

Gr. 0,2988 di sostanza diedero gr. 0,1136 di oro.

In cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_2NAuCl_4$
Au [1]	38,02	37,86

[1] Au = 196,2.

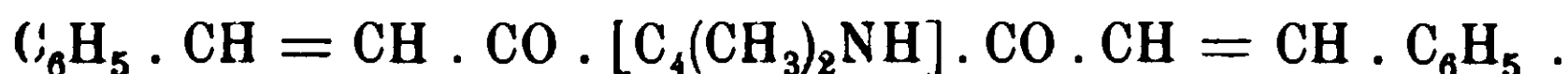
Questo composto è abbastanza solubile nell' acido cloridrico a freddo e molto solubile nell'alcool. Esso, quando è secco, è relativamente stabile, ma se, umido di acido cloridrico, si lascia esposto all'aria si altera prontamente.

αβ′-dimetil-α′β-dicinnamilpirrolo.

Per meglio stabilire la presenza dei due gruppi acetilici, sul dimetildiacetilpirrolo, adottando il metodo indicato da Dennstedt (¹), feci agire l'aldeide benzoica in leggiero eccesso in presenza di potassa caustica in soluzione al 30 per cento. Dopo un'ebollizione di circa mezz'ora, lo strato, da prima oleoso, sovrastante al liquido alcalino, divenne solido; allora acidificai con acido acetico, e distillai in corrente di vapore per eliminare l' aldeide benzoica, che non avea preso parte alla reazione.

Il residuo solido si può purificare cristallizzandolo parecchie volte dall'alcool bollente o dall'acido acetico, dai quali solventi si depone per raffreddamento in piccoli aghetti riuniti a mammelloni, che fondono a 215-216°.

Sottoposto all' analisi dette numeri conformi a quelli richiesti per la formola :

$$C_6H_5 . CH = CH . CO . [C_4(CH_3)_2NH] . CO . CH = CH . C_6H_5 .$$

I. gr. 0,1716 di sostanza dettero gr. 0,5078 di CO_2 e gr. 0,0956 di H_2O.

II. gr. 0,2044 di sostanza svolsero 6,8 cc. d'azoto, misurati a 10°,8 ed a 765 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{24}H_{21}O_2N$
C	80,87	—	81,10
H	6,18	—	5,91
N	—	4,04	3,94

Nitroso-acetilacetone.

Questo composto, che deve formarsi come prodotto intermedio

(¹) Berl. Ber. XXII, 1924.

nella sintesi del dimetildiacetilpirrolo, può essere ottenuto nel seguente modo :

Si scioglie l'acetilacetone nella minor quantità possibile di soluzione di potassa caustica al 12 per cento circa, si aggiunge la quantità calcolata di nitrito potassico e nel liquido, mantenuto freddo con ghiaccio, si versa a poco a poco acido solforico diluito (1 : 5) in leggiero eccesso. Estraendo molte volte con etere si ottiene per distillazione della soluzione eterea, disseccata con carbonato potassico anidro, un residuo sciropposo, il quale nel vuoto dopo qualche tempo si rapprende in una massa cristallina. Si purifica sciogliendolo in pochissimo etere acetico ed aggiungendo a caldo etere petrolico; col raffreddamento si depongono lunghi aghi appiattiti o squame allungate di splendore madreperlaceo, che dopo alcune cristallizzazioni fondono a 75°.

La formola :

$$CH_3—CO—C(NOH)—CO—CH_3$$

è confermata dalle seguenti analisi :

I. gr. 0,1372 di sostanza diedero gr. 0,2328 di CO_2 e gr. 0,0716 di H_2O.

II. gr. 0,1852 di sostanza svolsero cc. 16,6 di azoto misurati a 5°,8 ed a 760,2 mm.

In 100 parti :

	trovato		calcolato per $C_5H_7NO_3$
	I.	II.	
C	46,28	—	46,54
H	5,78	—	5,42
N	—	11,44	10,84

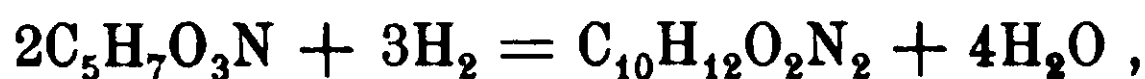
Il nitrosoacetilacetone è molto solubile nell'acqua, nell' alcool e nell'etere acetico, si discioglie meno nel benzolo, è quasi insolubile nell'etere petrolico; ei scioglie negli idrati di sodio e di potassio colorando la soluzione in giallo.

Il Dott. Centanni, assistente alla Cattedra di Patologia Generale in questa Università, che pregai di studiare l'azione fisiologica di questo nitrosoderivato, gentilmente mi comunica che esso ha azione antipiretica evidente quantunque un po' fugace, e che incomincia a mostrarsi tossico alla dose di 20 centigrammi per chilogrammo.

Trattando con fenilidrazina la soluzione acetica del nitrosoacetilacetone, questa si colora in verde e per aggiunta di acqua si separa una sostanza oleosa, che, (almeno in quelle condizioni dell'esperienza) anche dopo molto tempo non divenne solida. Un comportamento analogo e colorazione verde si osserva anche con la soluzione acquosa di solfato d'idrazina.

Facendo agire sulla soluzione potassica concentrata del derivato nitrosilico l'idrossilammina in eccesso, la soluzione, gialla da prima, dopo 24 ore diviene incolora e per trattamento con acido carbonico si separa una sostanza bianca, solubilissima negli ordinari solventi, un pochino meno nell' acqua, poco solubile nei carbonati alcalini. Si purifica assai difficilmente e sembra essere formata non da un unico prodotto.

Riducendo con polvere di zinco a freddo il nitrosoacetilacetone in soluzione acetica si ottiene, con rendimenti assai piccoli, una sostanza che cristallizza dall'alcool in aghi giallo-chiari, che fondono a 101-102^0 e che probabilmente potrebbe essere la dimetildiacetilaldina risultante dalla riduzione e successiva condensazione di due molecole del nitrosoderivato,

$$2C_5H_7O_3N + 3H_2 = C_{10}H_{12}O_2N_2 + 4H_2O\ ,$$

analogamente a quanto avviene nella riduzione del nitrosoacetone e dell' etere nitrosoacetoacetico come osservarono V. Meyer [1] e S. Wleügel [2].

L' analisi tenderebbe a confermare questa mia supposizione in quanto che dà numeri, che si avvicinano molto a quelli calcolati per la formula:

$$C_{10}H_{12}N_2O_2\ .$$

I. gr. 0,1540 di sostanza diedero gr. 0,3502 di CO_2 e gr. 0,0894 di H_2O.

II. gr. 0,1520 di sostanza [3] dettero gr. 0,3464 di CO_2 e gr. 0,0884 di H^1O.

III. gr. 0,0986 di prodotto svolsero 11,8 cc. di azoto misurati a 7^0,2 ed a 757 mm.

[1] Beri. Ber. XV, 1047.

[2] Berl. Ber. XV, 1050.

[3] La sostanza adoperata in questa determinazione venne parificata sciogliendola in acido cloridrico precipitandola oon acqoa e cristallizzandola dall'alcool, il suo punto di fusione non venne modificato.

In 100 parti :

	trovato			calcolato
	I.	II.	III.	
C	62,02	62,15	—	62,50
H	6,45	6,46	—	6,25
N	—	—	14,57	14,50

Il prodotto è insolubile nell'acqua, solubile nell' alcool a caldo, poco a freddo, essa ha proprietà basiche deboli, si scioglie nell'acido cloridrico concentrato e precipita inalterata per aggiunta di acqua.

Se invece che a freddo la riduzione del nitrosoacetilacetone con acido acetico e polvere di zinco si fa a caldo, si ottiene preferibilmente una sostanza liquida di reazione nettamente alcalina, con odore alcaloideo molto pronunciato, abbastanza solubile nell'acqua e che si altera assai facilmente, dà un cloroplatinato, ma che tosto si riduce.

Questi accenni ad esperienze appena iniziate sono costretto a farli solo allo scopo di prendere data incominciando ora le ferie autunnali, e mi riservo a suo tempo di riferirne in proposito.

Harrow [1] facendo agire una soluzione eterea di jodio in quantità calcolata sul composto sodico dell' etere acetoacetico, ottenne l'etere dell'acido diacetilsuccinico; era quindi da prevedersi che andando la reazione nell'istesso modo si potesse ottenere dall'acetilacetone il corrispondente chetone, vale a dire il tetraacetiletane simmetrico, sostanza che per me aveva uno speciale interesse in quanto che da essa avrei potuto fare la sintesi del derivato pirrolico isomero a quello ora descritto.

Tetraacetiletane (diacetilacetonilacetone).

Questo composto (che adottando la nomenclatura proposta dal congresso di Ginevra dovrebbe chiamarsi 3 4-dietanoil-2-5-esandione) si prepara nel modo seguente :

Gr. 10 di sodioacetilacetone vennero introdotti in un pallone con la quantità di etere anidro necessaria per farne una poltiglia un po' fluida, e per mezzo di un imbuto a robinetto feci cadere goccia a goccia su questa una soluzione eterea di jodio in quantità calcolata.

(1) Lieb. Ann. 201, pag. 144.

L' aggiunta di jodio deve farsi assai lentamente, evitando che la massa si riscaldi, altrimenti il liquido si colora in rosso bruno e si ottengono in quantità rilevanti prodotti resinosi.

Finita la reazione, si separa l'etere dal prodotto solido filtrando alla pompa. La parte solida si lava con etere, si asciuga fra carta e si tratta con acqua; il joduro sodico formatosi passa in soluzione, mentre rimane indisciolto il prodotto della reazione, il quale è sempre colorato per un leggero eccesso di jodio, che si toglie aggiungendo al liquido acquoso una soluzicne di acido solforoso. La sostanza così ottenuta è leggermente colorata in giallo, e si presenta in forma di minutissimi cristalli che vengono purificati cristallizzandoli dall'acido acetico concentrato bollente; è necessario di non insistere troppo nell' ebollizione con l' acido acetico, altrimenti per eliminazione d'acqua il prodotto si trasforma parzialmente nel derivato furanico.

Dalle soluzioni acetiche bollenti il nuovo corpo si depone per raffreddamento in bellissimi cristalli a tramoggia, che fondono a 187° in un liquido giallognolo. Seccato nel vuoto sull'acido solforico, dette numeri che corrispondono alla formola:

$$C_{10}H_{14}O_4 \quad .$$

Gr. 0,1586 di sostanza dettero gr. 0,3504 di CO_2 e gr. 0,1022 di H_2O.

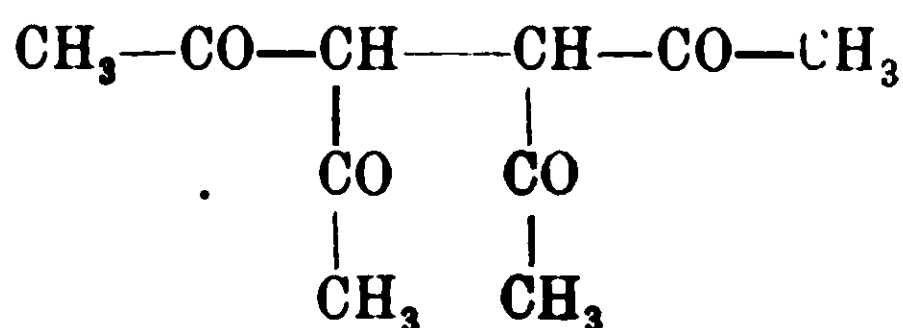
In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_4$
C	60,25	60,60
H	7,16	7,07

Esso è pochissimo solubile nell' acqua e nell' etere, più solubile nell'alcool; si discioglie nella soluzione di idrato potassico e si separa per aggiunta di un acido; è insolubile nei carbonati alcalini. La sua soluzione acquosa, e meglio quella alcoolica, con percloruro di ferro dà una colorazione rosso violacea intensa.

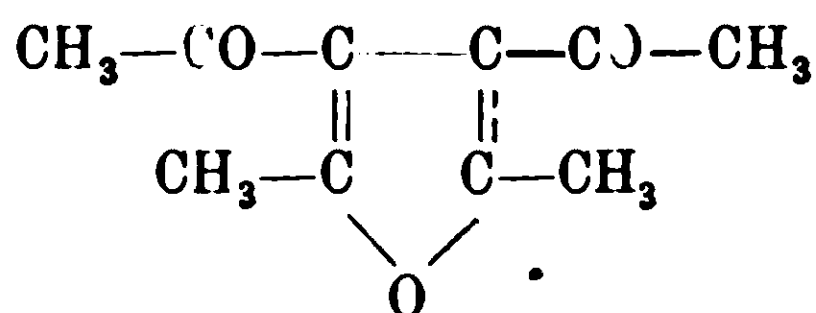
Come è noto dalle esperienze di Knorr, Paal ed altri, i γ-dichetoni per riscaldamento con gli acidi perdono facilmente una molecola d'acqua per dare i corrispondenti derivati furanici, mentre invece per azione dell' ammoniaca si trasformano in derivati del pirrolo; io quindi tentai questa via per stabilire con maggior si-

curezza la costituzione della sostanza che per la sua origine deve avere la seguente struttura :

$$
\begin{array}{c}
CH_3-CO-CH---CH-CO-CH_3 \\
\quad\ \ | \qquad\quad | \\
\quad CO \qquad CO \\
\quad\ \ | \qquad\quad | \\
\quad CH_3 \qquad CH_3
\end{array}
$$

Azione dell'acido cloridrico sul tetraacetiletane.

Gr. 2 di tetraacetiletane vennero sciolti a caldo in 5 cc. di acido cloridrico concentrato (d = 1,19) mantenendo l'ebollizione per qualche minuto, quindi si aggiunge acqua ed allora si separa il nuovo composto in forma di fiocchi bianchi cristallini, che si purificano facendoli cristallizzare parecchie volte dall' acqua bollente, che contenga disciolto un pochino di carbonato potassico, il quale ha per iscopo di diminuire la solubilità del prodotto nell'acqua.

La sostanza pura è cristallizzata in aghi sottili lunghi di aspetto sericeo, che fondono esattamente a $62^0,5$ e che all'analisi dettero numeri conformi a quelli calcolati per la formola del *dimetildiacetilfurano*,

$$
\begin{array}{c}
CH_3-CO-C---C-CO-CH_3 \\
\| \qquad \| \\
CH_3-C \qquad C-CH_3 \\
\diagdown \ \diagup \\
O
\end{array}
$$

Gr. 0,1480 di materia dettero gr. 0,3614 di CO_2 e gr. 0,0908 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{12}O_3$
C	66,60	66,66
H	6,81	6,66

Azione dell'ammoniaca sul tetraacetiletane.

Gr. 2 di tetraacetiletane ridotti in polvere vennero introdotti in una soluzione bollente fatta con 10 cc. di acido acetico glaciale e 4 gr. di acetato ammonico cristallizzato; la sostanza si scioglie prontamente e si continua ancora l'ebollizione per qualche minuto fino a che il liquido si colora un pochino in rosso; si lascia raffreddare e per l'aggiunta di una soluzione di carbonato sodico in eccesso si separa un corpo solido leggermente colorato in rosso, che sciolto nell' acqua bollente si depone per raffreddamento in

aghetti bianchi opachi, i quali dopo alcune cristallizzazioni fondono a 180-181°.

La nuova sostanza ha la composizione di un dimetildiacetilpirrolo

$$C_4(CH_3)_2(CO \,.\, CH_3)_2NH \;.$$

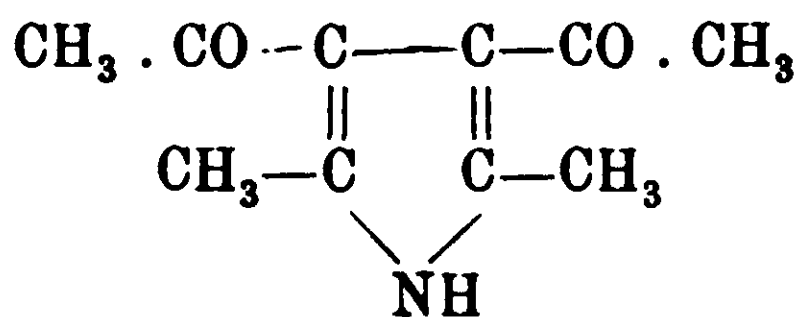
I. gr. 0,1532 di sostanza dettero gr. 0,3750 di CO_2 e gr. 0,1050 di H_2O.

II. gr. 0,1760 di sostanza svolsero ce. 12,4di azoto misurati a 17°,4 ed a 753,5 mm.

In 100 parti :

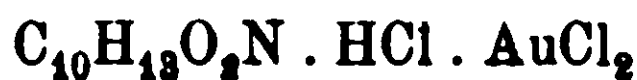
	trovato		calcolato per $C_{10}H_{13}O_2N$
	I.	II.	
C	66,76	—	67,00
H	7,60	—	7,30
N	—	8,02	7,82

isomero a quello da me ottenuto per riduzione di quantità equimolecolari di acetilacetone e del suo derivato nitrosilico, e che, per il modo con il quale si forma, deve essere l'*αα'-dimetil-ββ'-diacetilpirrolo*

```
CH3 . CO - C——C—CO . CH3
           ||  ||
     CH3—C    C—CH3
          \  /
           NH
```

Esso è poco solubile a freddo nell'acqua, molto solubile a caldo, si scioglie facilmente nell'alcool, difficilmente nell' etere acetico e nell'etere ordinario; riscaldato in un tubetto con polvere di zinco, distilla un olio che ha odore di pirroli superiori ed arrossa fortemente un fuscello di abete bagnato di acido cloridrico concentrato.

L'αα'-dimetil-ββ'-diacetilpirrolo ha le proprietà d'una debole base, esso è solubile senza alterarsi nell' acido cloridrico concentrato e la soluzione cloridrica evaporata sulla calce nel vuoto lascia come residuo il cloridrato in aghetti incolori assai deliquescenti, i quali per un prolungato soggiorno nel vuoto perdono l'acido cloridrico, rigenerando il pirrolo primitivo inalterato ; così pure il cloridrato viene scomposto per trattamento con acqua.

La soluzione cloridrica trattata con cloruro d'oro dà un *cloroaurato* cristallizzato in aghetti gialli, che, raccolti su cono di platino filtrando alla pompa, lavati con pochissima acqua e messi ad asciugare rapidamente nel vuoto sulla calce, dettero all'analisi numeri, che si avvicinano molto a quelli calcolati per la formula :

$$C_{10}H_{13}O_2N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

Gr. 0,2584 di sostanza diedero gr. 0,0988 di Au.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_2N . AuCl_4$
Au	38,20	37,86

Essi sono solubilissimi nell'alcool, pochissimo solubili nell'acqua ma non possono in alcun modo venir ricristallizzati alterandosi, facilmente; riscaldati in uu tubicino non hanno un punto di fusione netto, ma lentamente si ha decomposizione, che incomincia già sotto i 100°.

Questo pirrolo si scioglie abbastanza facilmente nell'acido cloridrico diluito e la sua soluzione dà con i principali reattivi degli alcaloidi le seguenti reazioni :

con joduro di potassa e mercurio : precipitato bianco oleoso,
„ joduro di potassio e cadmio : precipitato bianco resinoso solubile nell'eccesso del reattivo,
con joduro di potassio e bismuto : precipitato rosso aranciato cristallino,
con joduro di potassio e jodio : precipitato bruno cristallino,
„ acido fosfomoiibdico : precipitato giallo pallido,
„ acido fosfotungstico : precipitato bianco solubile nell' eccesso del reattivo,
con ferrocianuro di potassio : precipitato bianco cristallino, solubile nell'acqua (solo da soluzioni concentrate),
con cromato potassico : precipitato giallo con riduzione (solo in soluzioni concentrate).

L'acido bromidrico fumante scioglie il dimetildiacetilpirrolo senza alterarlo e la sua soluzione, evaporata sulla calce nel vuoto, lascia un bromidrato cristallino deliquescente. Se alla soluzione bromidrica concentrata si aggiunge del bromo, tosto si forma una sostanza solida di colore rosso carico la quale, raccolta su filtro, lavata con acido bromidrico e disseccata rapidamente nel vuoto sulla calce fino a peso costante, dà numeri che si avvicinano a quelli calcolati per un *perbromuro* della formula : $C_{10}H_{13}O_2N . HBr . Br_2$.

Gr. 0,4652 di sostanza diedero gr. 0,6208 di AgBr.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{14}O_2NBr_3$
Br	57,78	57,14

Questo perbromuro si scioglie nell' alcool a freddo colorandolo in giallo aranciato, ma per leggiero riscaldamento la soluzione

tosto si scolora, evidentemente perdendo bromo; la soluzione alcoolica così scolorata, per aggiunta di soluzione diluita di carbonato sodico ed eliminando l'alcool a b. m., dà una sostanza bianca cristallina, che fonde verso i 130-140°, ma che per successive cristallizzazioni acquista il punto di fusione 180-181°, proprio dell'$\alpha\alpha'$-dimetil-$\beta\beta'$-diacetilpirrolo.

In seguito al fatto assai importante della facilità con cui l'$\alpha\alpha'$-dimetil-$\beta\beta'$-diacetilpirrolo dà composti salini, tenendo pure calcolo della basicità del suo isomero descritto precedentemente, ho voluto vedere se anche altri derivati acetilici del pirrolo avessero un analogo comportamento.

L'*$\alpha\beta'$-dimetil-α'-acetilpirrolo*, che preparai dall'etere di Knorr seguendo il metodo trovato da Magnanini ([1]), si scioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato ed abbastanza bene anche in quello al 10 %.

Il *cloroaurato* che ottenni trattando una soluzione cloridrica dell'acetilpirrolo con soluzione pure cloridrica di cloruro d'oro, si presenta in aghetti gialli non molto solubili nell'acido cloridrico e relativamente stabili in quanto che possono essere lavati anche con acido cloridrico acquoso senza subire sensibile decomposizione.

Disseccato sulla calce nel vuoto all'analisi dette numeri conformi a quelli calcolati per la formula : $C_8H_{11}ON . HCl . AuCl_3$.

Gr. 0,2722 di sostanza dettero gr. 0,1132 di Au.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_8H_{11}O . N . AuCl_4$
Au	41,32	41,17

L'*α-acetilomopirrolo* si scioglie abbastanza bene nell'acido cloridrico concentrato, ma non è molto solubile in quello diluito.

Il *cloroaurato* si ha trattando la soluzione cloridrica con cloruro d'oro sciolto in acido cloridrico concentrato ; il precipitato che si forma è costituito da minutissimi aghetti, che raccolti su filtro e lavati con poco acido cloridrico vennero messi tosto a disseccare. Questo cloroaurato è meno stabile del precedente, e poca acqua basta a decomporlo. Sottoposto all'analisi dette numeri, che si accostano a quelli richiesti dalla formula : $C_7H_9ON . HCl . AuCl_3$.

Gr. 0,2936 di materia dettero gr. 0,1330 di Au.

In 100 parti :

([1]) Gazz. chim. XVIII, 448.

	trovato	calcolato par $C_7H_{10}ONAuCl_4$
Au	45,23 [1]	42,30

L' *αα'-diacetilpirrolo* è quasi insolubile nell' acido cloridrico al 10 %, si scioglie con difficoltà nell' acido cloridrico concentrato (d = 1,19) e da questa soluzione per l'aggiunta di acqua si depone inalterato. Trattato con cloruro d' oro in modo analogo ai precedenti, operando sempre con soluzioni in acido cloridrico fumante, si ottiene un precipitato giallo cristallino, solubile in un eccesso di acido cloridrico, e che anche con piccole quantità di acqua si decompone rigenerando il pirrolo.

Da queste esperienze sembra dunque risultare che le proprietà basiche dei pirroli sostituiti aumentano per la presenza di radicali alcoolici nella molecola, mentre i radicali acetilici non le alterano notevolmente, ma servono a rendere i derivati pirrolici più stabili e resistenti rispetto agli acidi.

Intorno all' importanza di queste osservazioni per la questione sulla formula di costituzione del pirrolo rimando ad altra Nota recentemente pubblicata in questa Gazzetta.

Per rendere poi più completo lo studio dell' acetilacetone ho voluto farvi reagire l'idrazina onde ottenere anche il derivato pirrazolico, che doveva naturalmente essere identico a quello già descritto da Marchetti [2].

Aggiungendo ad una soluzione alcalina diluita di acetilacetone una soluzione acquosa calda di solfato di idrazina si deposita per raffreddamento una sostanza in squamette bianche splendenti, che raccolta su filtro e lavata con acqua, dopo alcune cristallizzazioni dall'etere petrolico bollente fonde a 106-107° e che all' analisi si mostrò essere nient'altro che il *3-5-dimetilpirrazolo*.

Gr. 0,1648 di sostanza dettero gr. 0,3762 di CO_2 e gr. 0,1280 di H_2O.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_5H_8N_2$
C	62,26	62,50
H	8,63	8,33

Esso ha tutte le proprietà del dimetilpirrazolo ottenuto nel laboratorio del Prof. Balbiano dal Dott. Marchetti in modo assai elegante dal 1-fenil-3-5-dimetilpirrazolo.

Se invece di operare con soluzioni diluite si eseguisce l'esperienza

(1) L'eccesso di oro deriva, senza dubbio, dalla difficoltà di lavare completamente il precipitato.

(2) Gazz. chim. XXII, parte II, 371.

con soluzioni fortemente alcaline e concentrate di acetilacetone con soluzioni bollenti e concentrate di solfato d' idrazina in leggiero eccesso sulla quantità calcolata, il rendimento è presso che quantitativo ottonendo un prodotto assai puro.

Finalmente dirò che l'acetilacetone si combina in soluzione alcalina con l'aideide benzoica per dare dei derivati cinnamilici complessi. Se si riscalda il chetone bollendo a ricadere in presenza di soluzione potassica (d = 1,27) con aldeide benzoica sia in difetto sia in eccesso, vale a dire, con meno di una molecola o con più di tre molecole di quest' ultima, si ottiene sempre un prodotto giallo, che fonde fra 110-120^0 insolubile nell'acqua, poco solubile nell' alcool, solubilissimo nel benzolo, nel toluolo, nel xilolo, nell' etere acetico, nell' acetone e nell' acido acetico glaciale, e meno solubile nell' etere petrolico; anche dopo parecchi tentativi di purificazione sciogliendolo in acido acetico glaciale e precipitandolo con pochissima acqua non presentò caratteri di sufficiente purezza, ed all' analisi dette numeri che fanno ritenere probabile essere il composto un miscuglio dei derivati cinnamilici risultanti dalla condensazione di una molecola di acetilacetone con una, due o tre molecole di aldeide benzoica.

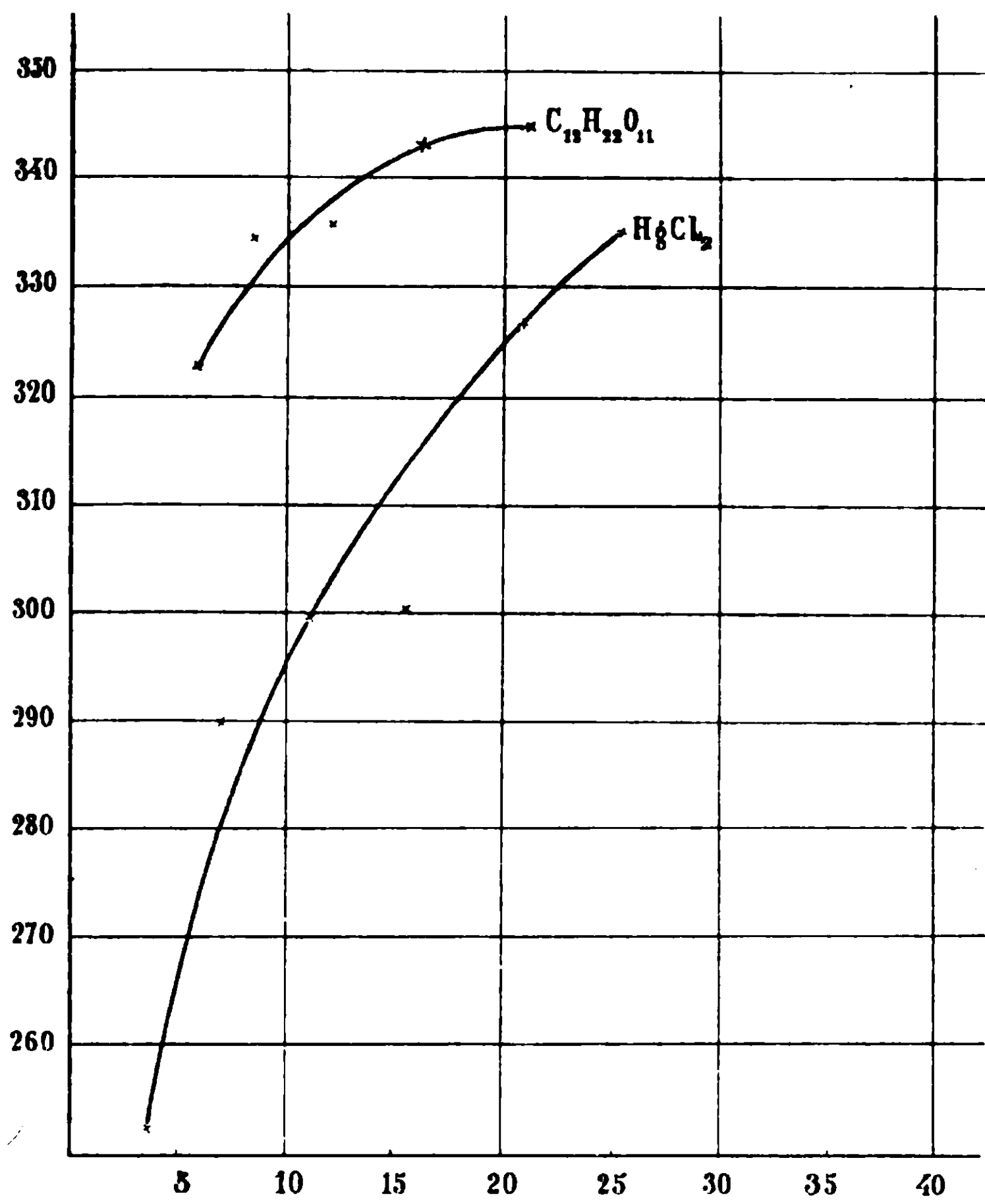
Gr. 0,1462 di sostanza dettero gr. 0,4552 di CO_2 e gr. 0,0812 di H_2O.

In 100 parti :

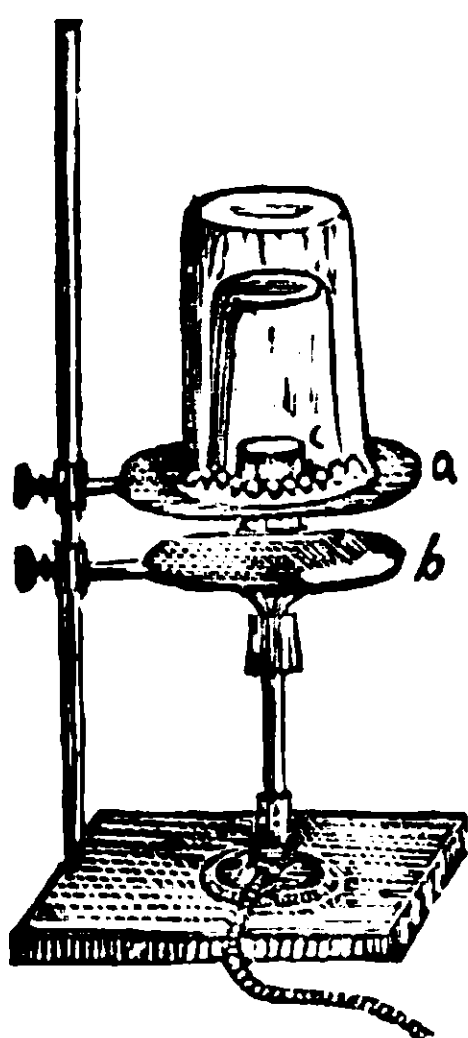
	trovato	calcolato per $C_{12}H_{12}O_2$;	per $C_{19}H_{16}O_2$;	per $C_{26}H_{20}O_2$
C	84,91	76,60	82,61	85,71
H	6,17	6,38	5,79	5,49

Sembra però, da una prima prova fatta, che, facendo agire la fenilidrazina su questo miscuglio, si possa trovare la via per lo studio di questa sostanza; in quanto che si ottengono prodotti che per le loro proprietà si prestano meglio ad essere separati e purificati.

Difatti sciogliendo il miscuglio dei supposti derivati cinnamilici in acido acetico glaciale ed aggiungendo fenilidrazina in eccesso, dopo breve riscaldamento, per aggiunta di acqua si separa una sostanza solida colorata in giallo leggermente aranciato. Questa sostanza bollita con acqua in parte si discioglie, e dalla soluzione acquosa calda si depone cristallizzata in aghi bianchi appiattiti che fondono verso 130^0, solubili in acido cloridrico e che con cloruro di platino dà un cloroplatinato che tosto si riduce. La parte solubile nell'acqua invece cristallizza per raffreddamento dalle soluzioni alcooliche in minutissimi cristalli giallo-arancio che fondono verso 140^0.

350
340
330
320
310
300
290
280
270
260
5
10
15
20
25
30
35
40
$C_{12}H_{22}O_{11}$
$HgCl_2$

Nuovo apparecchio per la sublimazione;

di G. ODDO.

In alcune ricerche, nelle quali mi è occorso spesso di purificare sostanze per sublimazione, mi è riuscito molto utile un apparecchio semplice che a tale scopo da molto tempo ho costruito. Siccome esso presenta alcuni vantaggi su altri veramente primitivi, che finora sogliono adoperarsi, e qualunque chimico può facilmente montarlo col materiale ordinario dei laboratorii, ne pubblico il disegno e la descrizione.

Un sostegno Bunsen per mezzo di due anelli porta due dischi d'amianto *a* e *b*. Il disco *a* è forato nel mezzo per lasciar passare a leggiero sfregamento il bicchiere *c* a pareti sottili e non molto alto, nel quale si pone la sostanza da sublimare.

Due altri bicchieri capovolti e più grandi sono ad esso sovrapposti: il più interno serve a raccogliere la sostanza che sublima, l'esterno per trattenere i vapori che potrebbero sfuggire dal primo.

Il disco *b* ha lo scopo di distribuire il calore della lampada sottostante per quanto è possibile in modo uniforme; può esser quindi anche metallico e si pone a diversa distanza dal bicchiere *c* o non si usa affatto secondo la volatilità della sostanza.

Al di sopra del disco d'amianto perforato è bene poi collocare due dischi di carta ugualmente perforati, che si ripiegano sugli orli dei due bicchieri, per impedire sempre più la perdita di vapori ed evitare che l'amianto s'impregni della sostanza che sublima.

Volendo poi modificare nella sua grandezza l'apparecchio basta fare uso di un sistema di cerchi d'amianto con foro di diametro diverso. Se la sostanza sublima ad alta temperatura si useranno due o tre dischi perforati, che si conserveranno alquanto freddi umettandoli di quando in quando con un po' d'acqua.

I vantaggi di questo apparecchio sono evidenti: si può sorve-

gliare la sublimazione poichè si usano mezzi trasparenti, si può eseguire molto facilmente una sublimazione frazionata e si evitano le perdite.

Con le necessarie modificazioni questo apparecchio potrebbe adoperarsi per la sublimazione nel vuoto.

Palermo. Istituto chimico dell'Università.

Nuova serie di prodotti del gruppo della canfora;

di G. ODDO.

Dicanfochinone, dicanforile, dibornile.

Si conoscevano finora molti polimeri dei terpeni e degli ossiterpeni; ma nè tra le sostanze che si riscontrano in natura, nè tra gl'innumerevoli loro prodotti di trasformazione era stata mai constatata la presenza di composti nei quali due radicali delle molecole dei terpeni o degli ossiterpeni fossero legati fra di loro, come nel difenile, nel dinaftile etc.

Eppure tali corpi si formano e, limitandomi per ora al gruppo della canfora, ho potuto trovarli tra i prodotti dell'azione del sodio sulla canfora e sulla bromocanfora—una reazione che senza dubbio va annoverata tra quelle che più frequentemente sono ripetute dai chimici i quali si occupano di questo ordine di studii.

Baubigny [1] dimostrò nel 1870 che nell'azione del sodio sulla canfora disciolta nel toluene si ottiene assieme a sodiocanfora il sodioborneol, poichè l'idrogeno che si mette in libertà nella formazione della sodiocanfora riduce un'altra parte di canfora. Facendo poi agire su questo miscuglio di composti sodici una corrente di anidride carbonica, di cianogeno, l'iodio etc. si son preparati gli acidi borneol- e canfocarbonici, la cianocanfora, l'iodocanfora etc. con tutti gl'innumerevoli loro derivati. Ebbene, in tutte queste

(1) Ann. d. Ch. et Phys. t. 19, p. 230.

reazioni ho constatato la formazione simultanea di una sostanza gialla $(C_{10}H_{14}O)_2$ che chiamerò fin da ora dicanfochinone. Il rendimento però di questo prodotto è molto scarso e, per quanto si facciano variare le condizioni di esperienza, non si perviene mai ad oltrepassare il 4 %.

Ben diversamente avviene nell'azione del sodio sulla bromocanfora disciolta nel toluene anidro. R. Schiff pubblicò nel 1880 quanto segue ([1]): " Sciogliendo della bromocanfora nel toluene secco, introducendovi una quantità di sodio metallico corrispondente a due atomi, e riscaldando a bagno di sabbia, dopo poco tempo si vede inscurirsi il liquido e mentre sparisce il sodio, depositarsi considerevoli quantità di un precipitato bianco.

Finita la reazione si tratta con acqua, si separa lo strato superiore, si dissecca e si distilla. Il liquido acquoso separato *non contiene che bromuro potassico*, mentre il toluene nella distillazione lascia un *residuo che distillato con vapore d'acqua fornisce una sostanza bianca che ha tutte le proprietà della canfora*, che fonde a 175° e bolle a 204° ". Pago questo chimico d'aver trovato nella formazione della canfora un appoggio, veramente molto debole, per la formola di costituzione ch'egli proponeva per la bromocanfora, non si curò di studiare bene il processo di questa importante reazione.

Brühl nel 1891 ([2]), desiderando di ottenere sodiocanfora esente di sodioborneol, per poter poi preparare gli alchilderivati della canfora, trattò la bromocanfora in soluzione nello xilene con sodio; constatò che anche in questo caso si forma notevole quantità di borneol; ma non si curò di ricercare donde proveniva tanta copia d'idrogeno.

Anch'io in quel tempo, fondandomi sulle asserzioni di R. Schiff, tentava di preparare l'isoamilcanfora pura, facendo agire il sodio sulla bromocanfora e il bromuro d'isoamile assieme disciolti nel toluene anidro. Ottenni infatti queil' alchilderivato, ma molto impuro, e perciò non curai nemmeno di studiarlo; ma mi accorsi che i prodotti principali di questa reazione erano invece canfora, borneol e una sostanza gialla ben cristallizzabile che fin d'allora riuscii

([1]) Gazz. chim. ital. 1880, 333.
([2]) Ber. 1891, 3381.

a separare ed aveva la formola grezza $C_{10}H_{14}O$. Evidentemente nella formazione di quest' ultimo corpo nessuna influenza poteva attribuirsi al bromuro d' isoamile; essa poi veniva a spiegare l'origine di tutta quella quantità d' idrogeno che occorre per la riduzione della bromocanfora in borneol e perciò nella reazione tra il sodio e la bromocanfora non doveva essere una quantità trascurabile La stessa sostanza ottenni infatti, assieme ad acido canfocarbonico e a borneol, nell'azione dell'anidride carbonica sulla sodiocanfora preparata col metodo di R. Schiff; l'ottenni pure, assieme ad un po' di cianocanfora, nell' azione del cianogeno sulla stessa sodiocanfora.

Dopo lunghi e varii tentativi sono riuscito finalmente a trovare un metodo di preparazione che mi fornisce un rendimento di circa il 50 %.

Ripetendo poi recentemente l'esperienza nelle identiche condizioni di R. Schiff, trattando cioè a dirittura con acqua il prodotto della reazione del sodio sulla bromocanfora, non solo ho ottenuto la solita sostanza gialla che ho chiamato dicanfochinone, ma ne ho ricavato ancora un' altra bellissima, bianca, p. f. 220-222°, che ancora non ho studiato.

La loro separazione riesce facile: dopo aver diviso per mezzo di un imbuto a rubinetto l'acqua di lavaggio e la soluzione toluica, l'una e l'altra si distillano a vapor d'acqua.

Dall'acqua di lavaggio che rimane nel pallone della distillazione, acidificando con HCl, precipita subito quantità notevole di una sostanza bianca, che cristallizza bene e, come ho detto, ha il p. f. 220-222°. Dalla soluzione toluica, dopo aver oliminato con la distillazione il toluene e la canfora, rimane nel pallone la sostanza gialla p. f. 150°. Anche le acque di questo pallone, decantate e acidificate con HCl danno il precipitato bianco della sostanza p. f. 220-222°.

Esporrò per ora soltanto lo studio della sostanza gialla, p. f. 150°, che ho chiamato per quanto dimostrerò in seguito:

Dicanfochinone.

Metodo di preparazione. — In un pallone asciutto, della capacità di un litro e mezzo si versano gr. 600 di toluene anidro e gr. 18

di sodio, che è stato poco prima tagliato sotto un po' di toluene in laminette sottili, e si riscalda a circa 80° per mezz'ora allo scopo di eliminare ogni traccia di umidità. Poscia vi si versano gr. 90 di bromocanfora anidra e si attacca a ricadere a bagno di olio ad un apparecchio chiuso con valvola ad acido solforico. A circa 90° incomincia la reazione e diventa subito quasi tumultuosa: la temperatura sale rapidamente e il toluene ricade in grande copia. La reazione dura per se stessa così energica quasi cinque minuti e non si deve cercare di mitigarla, anzi è necessario farla prolungare come tale per qualche minuto ancora, continuando sempre a riscaldare. Per evitare delle perdite di toluene basta facilitarne la ricaduta adoperando allunga e canna di refrigerante di largo diametro e l'uno e l'altra con estremità a lungo becco di flauto. Si regola poscia la temperatura e si lascia ricadere per circa dieci ore. Trascorso questo tempo si sostituisce, dopo raffreddamento, al turacciolo col semplice allunga, un altro che porta ancora un tubo di sviluppo che si fa pescare sino al fondo della massa e conservando la temperatura a circa 90°, si fa gorgogliare per circa tre ore una rapida corrente di anidride carbonica secca. La massa prima diventa come una poltiglia densa, poscia ritorna fluida. Dopo aver fatto raffreddare in corrente di anidride carbonica si decanta accuratamente in un grande imbuto a rubinetto il liquido denso sovrastante dalla massa solida bruna che è raccolta in fondo al pallone; si lava questa per due o tre volte con toluene ordinario che si unisce al liquido decantato e si trascura il residuo del pallone che è formato da bromuro sodico e da qualche globuletto di sodio rimasto non attaccato.

Sul liquido decantato si versa circa il doppio volume di acqua e si agita. Si lava così per due o tre volte. Da queste acque di lavaggio si ricavano nel modo conosciuto ([1]) il borneol e l'acido canfocarbonico, e la soluzione toluica si distilla a vapor d'acqua. Passa prima il toluene; quando questo è quasi terminato distilla una notevole quantità di canfora e ad evitare che essa si condensi nella canna del refrigerante non si fa circolare nel manicotto del refrigerante la corrente di acqua. Si spinge la distillazione rapidamente per circa un'ora, finchè tutta la canfora si sia elimi-

([1]) Gazz. chim. 1893, pag. 74.

nata e all'odore di essa incominci a sostituirsi un altro alquanto più grato e qualche po' di sostanza gialla distilla. Nel pallone rimane così una massa gialla-rossastra, talvolta semisolida a caldo, che col raffreddamento, quando si sono osservate scrupolosamente tutte le cure descritte, si rappiglia in fondo al pallone in una piastra circolare a margini rotondi e granulosa, del peso ordinariamente di grammi trenta, corrispondente al 50 $^0/_0$ della quantità teorica.

Si purifica cristallizzandola da un miscuglio di alcool e acqua (2 : 1 o poco più) e in presenza di carbone animale. Col riposo di un giorno si deposita sulle pareti del bicchiere sovrastanti alla soluzione e nel fondo in forme o dendritiche o granulose gialle e dopo ripetute cristallizzazioni in bellissime squamette gialle, splendenti. Per l'analisi ho adoperato prodotto ben cristallizzato per sei o sette volte dal miscuglio di alcool e acqua. Trattandosi di svelare perdita in idrogeno e aumento in carbonio che non oltrepassano il mezzo $^0/_0$, ho eseguito molte combustioni :

I. gr. 0,1888 di sostanza fornirono gr. 0,5526 di CO_2 e gr. 0,1618 di H_2O;

II. gr. 0,1948 di sostanza fornirono gr. 0,5721 di CO_2 e gr. 0,1792 di H_2O;

III. gr. 0,1876 di sostanza fornirono gr. 0,5515 di CO_2 e gr. 0,1734 di H_2O;

IV. gr. 0,2690 di sostanza fornirono gr. 0,7860 di CO_2 e gr. 0,2312 di H_2O;

V. gr. 0,2391 di sostanza fornirono gr. 0,7016 di CO_2 e gr. 0,1980 di H_2O;

VI. gr. 0,2285 di sostanza fornirono gr. 0,6686 di CO_2 e gr. 0,1915 di H_2O;

VII gr. 0,2429 di sostanza fornirono gr. 0,7129 di CO_2 e gr. 0,2036 di H_2O;

VIII. gr. 0,2844 di sostanza fornirono gr. 0,8324 di CO_2 e gr. 0,2417 di H_2O;

trovato $^0/_0$

	I.	II.	III.	IV.
C	79,82	80,09	80,17	79,68
H	9,52	10,22	10,27	9,54

	V.	VI.	VII.	VIII.
C	80,02	79,80	80,04	79,82
H	9,20	9,31	9,31	9,44

Si calcola per

	$C_{10}H_{14}O$	$(C_{10}H_{15}O)_n$	$C_{10}H_{16}O$
C	80,00	79,47	78,94
H	9,33	9,93	10,53

Non mi resta quindi alcun dubbio, come si ricava anche dai rapporti atomici della media dei risultati di queste combustioni, che alla sostanza spetti la formola grezza $C_{10}H_{14}O$.

Poichè essa si scioglie senza alterarsi nell'acido acetico, ne determinai il peso molecolare col metodo crioscopico, adoperando questo acido come solvente. Le determinazioni furon fatte due a due in mesi diversi con sostanza che proveniva da diverse preparazioni e con acido acetico che cristallizzava per le prime due determinazioni a $8^0,43$, per le ultime due a $9^0,975$.

Concentrazione	Abbass. termom.	peso molecolare
1,2308	$0^0,16$	300,01
1,8563	0 ,24	301,65
1,5318	0 ,19	314,42
2,0624	0 ,23	349,49

per $(C_{10}H_{14}O)_2$, si calcola :

peso molecolare 300.

Per questi risultati, così concordanti, al composto in esame si deve attribuire la formola con la molecola doppia.

Accennerò intanto che siccome esso distilla senza alterarsi a 320^0, mi nacque il desiderio di tentare di determinarne il peso molecolare anche con la densità di vapore, usando il metodo di V. Meyer.

Per una temperatura così elevata fui costretto ad operare a bagno di vapore di zolfo (p. e. 440^0); ma, quantunque avessi riscaldato in ambiente assolutamente di azoto, avvenne decomposizione; poichè gr. 0,1301 di sostanza spostarono cc. 45 di azoto

alla temperatura del bagno di 20° e alla pressione di mm. 764,6, valori coi quali si calcola il peso molecolare 69,55.

Proprietà. — Il dicanfochinone cristallizza da un miscuglio di alcool e acqua in squamette gialle splendenti. Abbandonando però a sè per qualche giorno una soluzione al 10 % in alcool a 99° l'ottenni in grandi prismi rettangolari, splendenti. Dagli altri solventi cristallizza per lo più in aghi prismatici.

Degno di nota è il suo comportamento rispetto al calore. Può asserirsi che mostra due punti di fusione 128-130° e 148-150°. Nè all'analisi, di cui ne ho ripetute molte, nè al comportamento chimico si nota alcun' altra differenza nelle due varietà. Diverse sostanze cho non esercitano su di esso alcuna azione chimica o gli agenti fisici determinano un punto di fusione o l'altro. E così per esempio per l' azione dell' anidride acetica a 150° in tubi chiusi resta inalterato e cristallizzato poscia di nuovo da un miscuglio di alcool e acqua fonde nettamente a 129-130°. Se invece si riscalda con anidride acetica a 220-230° resta ugualmente inalterato; ma cristallizzato sempre allo stesso modo fonde a 148-150°. Distilla a pressione ordinaria senza alterarsi a 320-325°, e il distillato cristallizzato sempre da alcool e acqua fonde a 148-150°. Basta questo comportamento rispetto al calore per rendere oltremodo lento e non poco difficile lo studio.

È molto solubile, anche a freddo, in alcool, etere, benzina, cloroformio, solfuro di carbonio e acido acetico; molto meno nella ligroina anche all'ebollizione e da questa non cristallizza bene. È quasi insolubile in acqua. Non mostra in questo liquido il fenomeno della rotazione che si osserva nella canfora. Ha un odore speciale alquanto grato.

In soluzione al 10 % nell' alcool a 99° (precedentemente controllato) in un tubo lungo 22 cm. è inattivo alla luce polarizzata.

L'acido solforico lo scioglie bene, molto mono l' acido nitrico e diluendo con acqua queste soluzioni riprecipita inalterato. L'acido nitrico fumante comincia ad ossidarlo soltanto a bagno maria. L'acido cloridrico e la potassa sia a freddo che all'ebollizione non lo modificano.

Anzitutto ho diretto la mia attenzione allo studio della funzione dell'ossigeno.

Dicanfochinonidrazone.

Gr. 1,50 di dicanfochinone anidro (1 mol.) e gr. 1 di fenilidrazina (2 mol.) furon riscaldati direttamente assieme a bagno d'olio. Il dicanfochinone si sciolse subito e a circa 150° cominciò una reazione con notevole sviluppo di ammoniaca e formazione di acqua. Riscaldai a 210-220°, per circa mezz' ora e poscia spensi la lampada.

Dopo il riposo di una notte trovai nel palloncino dei cristalli aghiformi. Lavai questa massa a freddo con un po' di ligroina e cristallizzai il residuo da ligroina bollente tra 60-80°. Abbandonando a sè la soluzione si depositarono dopo un certo tempo dei cristalli aghiformi, bianchi, isolati o aggruppati a mammelloni, che raccolsi, lavai con ligroina fredda finchè questa passò incolora e cristallizzai dallo stesso solvente e poscia da un miscuglio di alcool e acqua. Si ottiene così in piccoli aghi bianchi. Ma il rendimento è molto scarso, appena un decigrammo, e ciò fa notevole contrasto con la grande quantità di acqua che si forma. Il resto del prodotto o è resinoso o contiene un po' di dicanfochinone inalterato che fonde a 148-150°, anche se si era adoperata la modificazione che fonde a 128-130°.

Per quanto abbia fatto variare le condizioni dell'esperienza sia per la temperatura, sia per la durata della reazione, sia per le proporzioni dei reattivi non sono mai riuscito ad ottenere un rendimento maggiore; anzi in alcuni casi, come per esempio adoperando un grande eccesso di fenilidrazina o riscaldando tra 150-170° se ne ricavano soltanto tracce.

Perciò mi è capitato di consumare molto dicanfochinone per poter poi disporre soltanto di pochi decigrammi d'idrazone.

All'analisi:

Gr. 0,2698 di sostanza fornirono cc. 28,8 di azoto alla temperatura di 24°,5 e alla pressione di 758 mm.

	trovato °/₀	calcolato per $C_{32}H_{40}N_4$
Az	11,90	11,66

Fonde a 190-191° e la massa diventa alquanto bruna. È solubile in tutti i solventi ordinari organici. Si scioglie anche nell'HCl

concentrato e neutralizzando poscia a poco a poco con potassa, mentre la soluzione è ancora di reaziono acida, riprecipita. Questa debole basicità mi fece nascere il dubbio che si fosse formato in questa reazione un derivato del pirazolo, come avviene nelle aldeidi e negli acetoni non saturi della formola generale

$$CR_2 : CR . COR$$

(acroleina, isopropilidenacetone etc.), però non ho ottenuta la reazione di Knorr ([1]) e neanche il cloroplatinato usando le cure descritte nei suoi lavori dal Prof. Balbiano. La scarsezza del prodotto non mi ha poi permesso altre ricerche per risolvere con maggiore sicurezza la questione.

Azione dell' idrossilammina.

Per preparare l' ossima del dicanfochinone ho tentato parecchi metodi, senza raggiungere mai lo scopo.

Col metodo usato da Nägeli ([2]) per preparare la canferossima, ho disciolto in alcool acquoso gr. 5 di dicanfochinone assieme a un leggiero eccesso su un equivalente di cloridrato d' idrossilammina e di potassa e ho abbandonato il tutto a sè per dieci giorni. Dopo questo tempo la soluzione era rimasta limpida e il dicanfochinone era inalterato.

Col metodo consigliato da Auwers ([3]) ho trattato 1 equiv. di dicanfochinone con 4 eq. d'idrossilammina e 6 eq. di soda e dopo aver fatto ricadere a bagno maria per un giorno l'idrossilammina s'era già decomposta, poichè il liquido non riduceva più il reattivo di Fehling; ma il canfochinone era rimasto inalterato.

Ho tentato anche in tubo chiuso sia in soluzione neutra, che leggermente acidulata con HCl, riscaldando sino a 150° e sempre senza risultato. Sicchè credetti inutile insistere.

Azonei dell'anidride acetica.

Per l'azione dell'anidride acetica a diverse temperature non si

([1]) Liebig's Ann. [illegible], 202.
([2]) Ch. Ber. 1883, 2981.
([3]) Ch. Ber. 1889, 604.

ottiene l'acetilderivato, si bene si notano quelle modificazioni nel punto di fusione che ho accennato in principio di questo lavoro.

Riscaldando cioè a 150-160^0 per 8-9 ore il dicanfochinone con eccesso di anidride acetica, scacciando poscia questa a bagno di olio, lavando il residuo con soluzione di carbonato sodico e poi con acqua e cristallizzandolo da alcool e acqua (2 : 1) fonde nettamente a 129-130^0.

Se invece si riscalda con anidride acetica per lo stesso tempo a 220-230^0, all'apertura del tubo si nota una certa pressione e si trova assieme a liquido una massa spugnosa carboniosa, e da tutto si ricava del dicanfochinone, che fonde però a 148-150^0.

Azione del bromo.

Un corpo non saturo della formola grezza $(C_{10}H_{14}O)_2$ può appartenere a serie diversa oltrechè per la formazione di nuclei chiusi tra gli atomi di carbonio anche a secondo che i due atomi di ossigeno che si trovano nella molecola sono di funzione carbonilica $(C_{10}H_{14}{=}O)_2$, ossidrilica $(C_{10}H_{13}{-}OH)_2$ o sotto forma di perossido $C_{10}H_{14}-O-O-C_{10}H_{14}$. Ho creduto quindi importante principalmente per quest' ultima considerazione di studiare il numero dei doppi legami in questa sostanza.

Disciolsi a temperatura ordinaria gr. 1,50 di dicanfochinone (1 eq.) in circa gr. 8 di acido acetico p. f. 9^0,97 e tenendo il pallone immerso in acqua per mezzo di un imbuto a rubinetto vi versai a poco a poco gr. 1,60 di bromo (quantità calcolata per 4 atomi su ciascuna molecola). Il bromo si scolora e senza alcuno sviluppo di acido bromidrico precipita tosto una sostanza rossa; dopo pochi minuti di riposo dentro il bagno il tutto si rappiglia in una massa cristallina. Al microscopio si osservano lunghi aghi, aggruppati fra di loro, bellissimi; ma abbandonati all'aria diventano granulosi e amorfi. La sostanza infatti, tolta dalla soluzione acetica di bromo, dove soltanto si può conservare a lungo, si decompone con la più grande facilità e non riesce possibile raccoglierla per analizzarla. Se si versa su filtro, si lava con un po' di acido acetico e si conserva subito in disseccatore ad acido solforico o a potassa resta soltanto una sostanza amorfa, che fonde irregolarmente tra 160 e 180^0 e si mostra un miscuglio complesso di diversi corpi.

In una determinazione di bromo fatta su questo prodotto senza ulteriore purificazione non ricavai che tracce di bromuro di argento, da attribuirsi a qualche po' di bromo che ancora inquinava la massa.

Si decompone anche se si cerca o di estrarre lo strato cristallizzato o di eliminare l'eccesso di bromo per mezzo di solventi. Ho tentato l'etere acetico, il cloroformio assoluto, la benzina assoluta, la ligroina, l' etere ordinario, il solfuro di carbonio e sempre con gli stessi risultati.

Se si adopera per la stessa quantità di dicanfochinone maggiore o minor quantità di bromo di quello che ho indicato, si ottiene un precipitato che al microscopio mostra sempre il medesimo aspetto cristallino.

Non potendo determinare il bromo entrato nella molecola per via diretta, ho tentato di calcolarlo indirettamente.

A questo proposito rammenterò che Pinner [1] volendo determinare nella perbromonicotina, composto anch' esso instabile, il bromo di sostituzione e quello d' addizione, investigò il seguente metodo che io sommariamente riferisco senza discutere:

Ridusse ad un volume determinato il prodotto della reazione ottenuto in soluzione acetica e fece poi separatamente su frazioni conosciute del liquido le seguenti determinazioni:

1° HBr, (precipitando con $AgNO_3$, dopo avere scacciato per mezzo di una corrente d' aria il bromo ch' era in soluzione), allo scopo di riconoscere il bromo di sostituzione;

2° Br riducibile da SO_2 per determinare il bromo non entrato in combinazione, più il bromo d'addizione.

Nel mio caso la questione se da un lato era più semplice, poichè nella molecola non era entrato bromo di sostituzione, dall' altro si andava incontro alla difficoltà di dover calcolare il bromo di addizione e quello non combinato, che si lasciano ugualmente ridurre dall' anidride solforosa. Volli tuttavia tentare il metodo, poichè trattandosi, come ho detto, di bromo d'addizione, si doveva soltanto riconoscere se erano entrati 2, 4, 6 e in generale sempre un numero pari di atomi di bromo, e, per quanto grossolanamente, non era difficile poter definire la questione.

[1] Ber. 1892, 2815.

In un piccolo cilindro graduato che si poteva chiudere bene con turacciolo a smeriglio versai gr. 4,4507 di dicanfochinone e acido acetico (p. f. 9°,74) sino a discioglierlo e poscia vi feci cadere per mezzo di un imbuto a rubinetto gr. 7,0812 di bromo (6 equivalenti circa); si formò subito il precipitato che ho avanti descritto. Aggiungendo nuovo acido acetico portai il volume sino a 50 cc. Agitando, tutta la colonna diventò un ammasso di bellissimi cristalli rossastri; ma dopo una notte di riposo trovai due strati, uno superiore di liquido limpido colorato in rosso-bruno, che occupava il volume di 30 cc., l'altro inferiore formato di un ammasso cristallino che occupava i rimanenti 30 cc.

Su 10 cc. del liquido, versati in una capsula, feci gorgogliare una corrente di aria secca sino quasi a completo scoloramento: la sostanza che v'era disciolta con l'evaporazione parziale del liquido in parte cristallizzò e l' acido acetico residuale diluito con acqua e acidificato con HNO_3 diede, con nitrato d' argento, uno scarso precipitato, che poteva attribuirsi a tracce di bromo rimaste in soluzione. Così veniva a confermarsi il fatto che non s'era formato acido bromidrico e quindi nella molecola non era entrato bromo di sostituzione.

Altri 10 cc. furon versati, agitando, in una soluzione diluita di joduro potassico e in questa fu dosata per mezzo di una soluzione titolata quasi $\frac{N}{10}$ d'iposolfito sodico di fresco preparata l' iodio che s' era messo in libertà. Furono impiegati cc. 83,8 d'iposolfito di cui ogni cc. corrispondeva a gr. 1,0079671 di bromo, e furon trovati quindi gr. 0,667643 di bromo.

Trascurando il volume occupato dalla sostanza cristallizzata e calcolando che i 10 cc. di liquido adoperato rappresentassero il quinto dell'intiero, il bromo rimasto non combinato era di gr. 3,3382, e quindi quello precipitato in combinazione con la sostanza era gr. 3,7430.

Su gr. 4,4507 di sostanza per l' addizione di due at. di bromo si calcola gr. 2,3737, per 4 atomi gr. 4,7474 e quindi il valore trovato si avvicina di più alla quantità richiesta per 4 atomi. Se si tien conto poi di due cause di errore questi valori diventano sempre più vicini. Difatti nei dieci cc. di acido acetico era disciolta sostanza bromurata, che diede un residuo di circa gr. 0,20, il cui

bromo venne dosato come bromo non entrato in combinazione; e inoltre i 10 cc. di liquido adoperato non rappresentavano realmente la quinta parte dell'intero volume, perchè avremmo dovuto sottrarvi lo spazio occupato dalla sostanza cristallina.

Si poteva quindi concludere che nella molecola erano entrati quattro atomi di bromo. Per controllare questi risultati feci altri dosamenti che mi condussero a conclusioni presso a poco analoghe. ma mi risparmiò di riferirli, poichè trattandosi di calcoli di approssimazione lo spirito umano in chimica specialmente non resta certo soddisfatto ; anzi non so spiegarmi come se ne accontenti Pinner.

Tenterò in seguito piuttosto di ottenere prodotti di addizione più stabili con altri corpi.

Riduzione del dicanfochinone.

Il dicanfochinone si lascia ridurre molto facilmente, dando una serie di prodotti nuovi, come il dicanforile, il dibornile ete., altrettanto difficili a studiarsi per quanto importanti. Di questi composti descriverò per ora soltanto quanto è strettamente necessario per chiarire la costituzione del dicanfochinone, e mi riservo di ritornare su ciascuno di essi per sottoporli ad uno studio esteso.

Riduzione con zinco e acido acetico.

Dicanforile.

È noto oramai da lungo tempo che la canfora si riduce con grande difficoltà in soluzione acida.

Ben diversamente avviene però pel dicanfochinone. Disciolsi gr. 1,50 di questo corpo in gr. 80 circa di acido acetico, riscaldai sino alla temperatura d'ebollizione e aggiunsi poscia a riprese un eccesso di polvere di zinco, mentre l'acido ricadeva lentamente.

La reazione fu prolungata per un' ora. Dopo il raffreddamento diluii con acqua, alcalinizzai leggermente con potassa, estrassi con etere una sostanza solida che mentre era impura aveva odore di menta piperita. Purificandola per cristallizzazioni frazionate da alcool e acqua a parti uguali si mostrò un miscuglio di diverse sostanze bianche che fondono tra 98-140^0 e che difficilmente si potevano separare.

Pensai quindi di ricorrere ad altra via, di addizionare cioè a poco a poco, in quantità calcolata, idrogeno alla molecola del dicanfochinone, per preparare così ad uno ad uno i successivi derivati di riduzione e sono riuscito a raggiungere lo scopo.

Disciolsi gr. 3 di dicanfochinone in gr. 20 di alcool distillato sulla calce, vi aggiunsi gr. 6 di polvere di zinco e riscaldai sino all' ebollizione a bagno maria; vi versai poscia a goccia a goccia per mezzo di un imbuto a rubinetto gr. 1,26 di acido acetico a 95 $^0/_0$ (quantità calcolata per fare sviluppare 2 at. d' idrogeno) diluito con 10 cc. dello stesso alcool. Siccome l' apparecchio a ricadere era chiuso con valvola ad acido solforico, potei constatare che tutto l'idrogeno che si metteva in libertà veniva assorbito dal dicanfochinone.

Dopo raffreddamento filtrai e dal filtrato, di color rosso, scacciai l' alcool evaporando in una capsula a bagno maria. Rimase così una sostanza bianca splendente, tinta in rosso, cristallizzata in parte in squamette aggruppate a mammelloni. La raccolsi su filtro, la lavai con acqua acidulata con HCl puro per eliminare le tracce di zinco che conteneva e poscia a lungo con acqua distillata sino a reazione quasi neutra. Dopo averla asciuttata all' aria la cristallizzai frazionatamente da un miscuglio a parti uguali di alcool o acqua in presenza di carbone animale. Raccolsi diverse frazioni. Le prime due evidentemente erano un miscuglio, poichè erano in parte cristallizzate in aghi, in parte in forme non ben definite e il punto di fusione era irregolarissimo tra 130 e 185^0 anche dopo ripetute cristallizzazioni.

All'analisi fornirono valori che si avvicinano a quelli che vengono richiesti pel dibornile:

I. gr. 0,1959 di sostanza fornirono gr. 0,5620 di CO_2 e gr. 0,1730 di H_2O;

II. gr. 0,2363 di sostanza fornirono gr. 0,6769 di CO_2 e gr. 0,2084 di H_2O;

	trovato $^0/_0$		calcolato per $(C_{10}H_{17}O)_2$
	I.	II.	
C	78,24	78,12	78,43
H	11,11	9,79	11,11

Credo che sia un miscuglio di dicanforile e di dibornile il quale ultimo si forma per ulteriore riduzione del primo.

Tutte le altre frazioni erano cristallizzate in aghi bianohi, lunghi qualche centimetro e dopo due o tre cristallizzazioui dal miscuglio di alcool e acqua si presentavano in bellissimi aghi o scaglie bianche alquanto splendenti, quasi inodore, col punto di fusione netto a 160-162°.

All'analisi :

I. gr. 0,2456 di sostanza fornirono gr. 0,7139 di CO_2 e gr. 0,2150 di H_2O;

II. gr. 0,1922 di sostanza fornirono gr. 0,5589 di CO_2 e gr. 0,1720 di H_2O;

	trovato %		calcolato per $(C_{10}H_{15}O)_2$
	I.	II.	
C	79,27	79,31	79,47
H	9,72	9,94	9,93

Credetti necessario determinarne il peso molecolare. Adoperai anche in questo caso il metodo crioscopico usando come solvente acido acetico che solidificava a 12°,975.

Concentrazione	Abbass. termom.	Peso molecolare
0,90907	0,112	316,52
1,2227	0,155	307,64
1,9462	0,287	264,46

per $(C_{10}H_{15}O)_2$ si calcola :

peso molecolare 302.

È degno di nota il fatto che, contrariamente a quanto si conosce finora per le altre sostanze, col crescere della concentrazione diminuisce il valore che si ottiene per il peso molecolare. Non ho potuto disporre per ora di altra sostanza, per istudiare più estesamente questo fenomeno, che per quanto io sappia, non trova riscontro. Me ne occuperò in altro lavoro.

Pei risultati delle analisi, per la grandezza molecolare e per il modo di formazione questa sostanza si deve considerare come il dicanforile, contenente però l'ossigeno sotto forma ossidrilica. Essa infatti reagisce coi cloruri acidi e con le anidridi; ma ancora non ho potuto per la scarsezza del materiale che mi è rimasto a di-

sposizione aver questi derivati perfettamente puri per poterli analizzare e descrivere. Non reagisce, a quanto pare da alcune esperienze preliminari, nè con fenilidrazina, anche riscaldandoli assieme sino a 200-220°, nè con idrossilammina.

È da prevedersi quindi l'esistenza di due dicanforili isomeri uno con ossigeno ossidrilico, l'altro con ossigeno chetonico e quest'ultimo cercherò di ottenere dall'ossidazione moderata del dibornile.

Similmente non sono riuscito ancora per la medesima ragione a trasformare di nuovo per lenta ossidazione il dicanforile nel dicanfochinone. Tutto questo formerà argomento di altre ricerche.

Il dicanforile è molto solubile in alcool, etere, benzina, cloroformio, solfuro di carbonio, meno nella ligroina, insolubile nell'acqua. Negli acidi solforico e nitrico ordinarii si scioglie e precipita poi diluendo con acqua; è insolubile nella potassa.

Riduzione con alcool e sodio.

Dibornile.

Disciolsi gr. 1,50 di dicanfochinone in gr. 150 di alcool distillato sulla calce e tenendo l' apparecchio sempre attaccato a ricadere, vi gettai, per mezzo di un largo foro, praticato nel turacciolo, del sodio in pezzi sino a che questo cominciò a reagire molto lentamente. Scacciai poscia a bagno d'olio l'eccesso di alcool, riscaldando esternamente tra 110-120°, al residuo aggiunsi acqua e distillai in corrente di vapore. Finchè si eliminò tutto l'alcool il distillato era limpido, poscia cominciò a diventare lattiginoso. Allora ho osservato che è inutile insistere con la distillazione a vapor d'acqua, perchè il prodotto passa molto lentamente.

Pare anzi che uno dei caratteri differenziali dei derivati doppii del gruppo della canfora coi corrispondenti a molecola semplice sia la loro pochissima volatilità a vapor d'acqua.

Trovai perciò più opportuno di estrarre con etere, dopo il raffreddamento, le acque contenute nel pallone della distillazione. Scacciato poscia il solvente, cristallizzai frazionatamente il residuo solido da alcool e acqua a parti uguali in presenza di carbone animale. Anche in questo caso pare si formi un miscuglio di due sostanze, però la parte principale fonde tra 164-166°. Ricristallizzata

questa due o tre volte dallo stesso solvente si ottiene in bellissime squamette bianche madreperlacee, p. f. 164-166°.

All'analisi :

Gr. 0,2422 di sostanza fornirono gr. 0,6996 di CO_2 e gr. 0,2398 di H_2O.

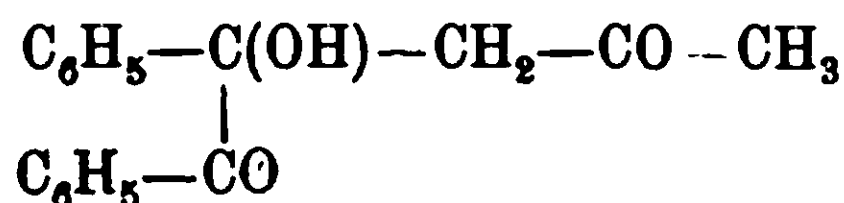
	trovato %	calcolato per $(C_{10}H_{17}O)_2$
C	78,77	78,43
H	11,00	11,11

Ho avuto finora poca sostanza a mia disposizione per poterne determinare il peso molecolare. Pei risultati della combustione, per la scarsissima volatilità a vapor d'acqua e per il processo di formazione io credo si possa ritenere ch'esso sia il dibcrnile. Difatti anche la canfora, per come fu dimostrato per la prima volta da Jackson e Menke [1] e confermato in seguito da molti altri, ridotta in modo identico fornisce borneolo.

Il dibornile reagisce coi cloruri acidi, ma anche per questo corpo, per le ragioni dette sopra, non ho potuto avere ancora sostanze pure per l'analisi. È insolubile in tutti i solventi organici ordinari.

Discussione dei risultati.

Due forme principali di condensazione interna fra le molecole degli acetoni sono state descritte finora: la più comune è quella che viene determinata da eliminazione di acqua, e l'esempio più completo di questo genere si riscontra nell'acetone, che per eliminazione successiva di acqua fornisce ossido di mesitile, forone e mesitilene. L'altra è più rara e si può paragonare all'aldol-condensazione, nella quale nessun elemento viene eliminato, ma soltanto l'ossigeno carbonilico di una molecola diventa ossidrilico È stata descritta specialmente per il miscuglio di benzile e acetone che per l'azione di una piccola quantità di soluzione alcoolica di potassa dà l'acetobenzile, al quale gli autori Japp e Miller [2] attribuiscono la costituzione :

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C(OH)-CH_2-CO-CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5-CO \end{array}$$

(1) Ann. Ch. J. 5, 270

(2) Chem. Ber. 1885, 179.

Finalmente è d'uopo anche rammentare una terza specie di condensazione che subiscono gli acetoni sotto l'azione riducente, addizionando due atomi d'idrogeno per formare i cosidetti pinaconi:

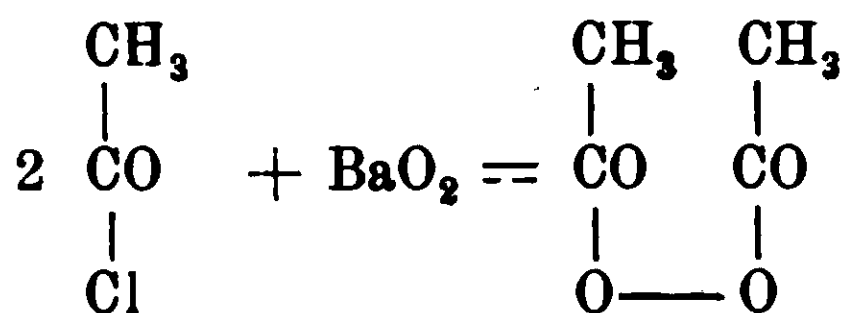
$$2(C_nH_{2n+1})_2CO + 2H = (C_nH_{2n+1})_2COH \, . \, COH(C_nH_{2n+1})_2$$

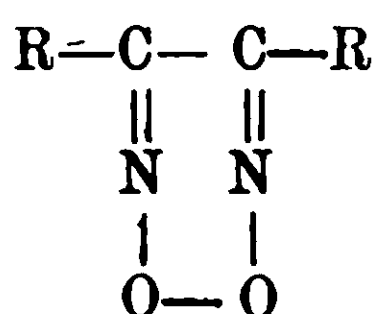
Evidentemente a nessuna di queste tre forme può ascriversi la condensazione che io ho riscontrato nel gruppo della canfora. Si esclude a priori la prima , perchè non si ha perdita di ossigeno; la seconda perchè la sostanza non reagisce con le anidridi acide; e anche la terza, poichè la sostanza in esame non è un prodotto di riduzione, bensì di ossidazione: essa infatti ha la formola grezza $C_{10}H_{14}O$, mentre la canfora e la bromoranfora dalle quali proviene hanno rispettivamente le formolo $C_{10}H_{16}O$ e $C_{10}H_{15}BrO$. E poi, trascurando altri argomenti , pare che la canfora non si presti a condensarsi in un corrispondente pinacone; poichè io ho fatto agire per molte ore l'idrogeno nascente da Zn e HCl sulla canfora disciolta neil' alcool , alla temperatura di ebollizione del solvente senza, che essa si fosse per nulla trasformata.

Occorre quindi pensare ad un nuovo tipo di condensazione , e i risultati sperimentali io credo siano sufficienti per farci risolvere la questione.

Ed anzitutto ci domandiamo : qual'è la funzione dei due atomi di ossigeno della molecola ? Per rispondere a questo quesito conosciamo un solo fatto positivo, che è la formazione dell'idrazone, sebbene con rendimento scarso, ed alcune esperienze negative che ci dimostrano l'indifferenza della sostanza rispetto all' idrossilammina e all' anidride acetica. Questi risultati ci dicono nettamente che i due atomi di ossigeno della molecola hanno la medesima funzione e che questa non è l'ossidrilica. Ma io credo inoltre che nemmeno sia originariamente di natura carbonilica, poichè la sostanza non reagisce con l'idrossilammina e il rendimento nella formazione dell' idrazone è molto scarso. Si deve quindi ammettere che i due atomi di ossigeno si trovino in tale condizione da diventare per tautomeria ossigeno chetonico; e restando su questa ipotesi non ci resta da prendere in esame che la funzione di perossido —O—O— , la quale io credo spiega completamente i fatti.

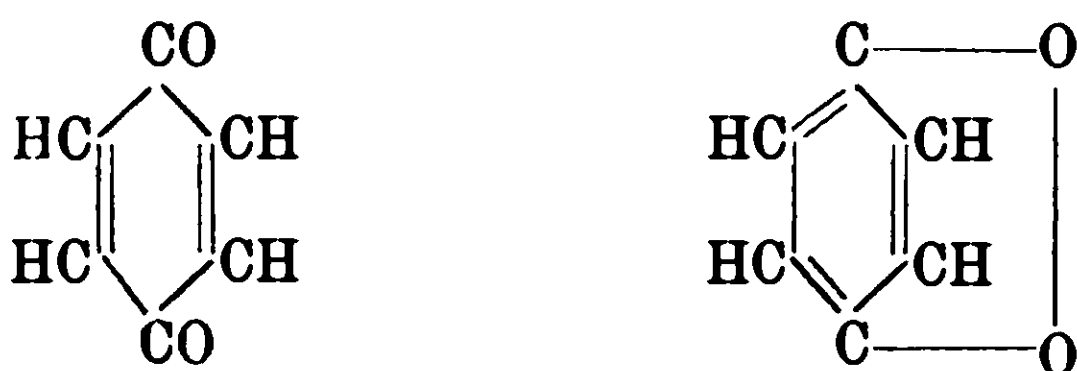
Sotto questa forma di aggruppamento noi conosciamo l'ossigeno nei chinoni, nei perossidi propriamente detti che si ottengono riscaldando i cloruri acidi o le anidridi col perossido di bario:

```
  CH₃             CH₃  CH₃
  |               |    |
2 CO  + BaO₂ =    CO   CO
  |               |    |
  Cl              O————O
```

e si conosce poi legato ad altri elementi, come per esempio nei perossidi delle diossime

```
R—C— C—R
  ||  ||
  N   N
  |   |
  O—— O
```

In tutti questi corpi, tranne modificazioni dovute alle condizioni speciali di ciascuna molecola, si comporta ugualmente.

Prendiamo come termine di confronto i chinoni, che sono le sostanze che più si avvicinano per il loro comportamento chimico a quello che ho in esame.

È oramai noto ch'essi possono esistere sotto due formole tautomere cioè come dichètoni e come perossidi:

```
     CO                C————O
   /    \            //  \    |
HC        CH      HC      CH  |
 ||       ||       |      ||  |
HC        CH      HC      CH  |
   \    /           \\  /     |
     CO                C————O
```

Senza annoverare tutti i fatti che si conoscono in appoggio dell'una o dell'altra formola, basta rammentare che per la prima essi possono fornire ossime e idrazoni; per la seconda si riducono molto facilmente, addizionando soltanto due atomi d'idrogeno, per trasformarsi nei corrispondenti idrochinoni.

Similmente il prodotto di condensazione che ho in esame fornisce l'idrazone, e si riduce con grande facilità addizionando due atomi d'idrogeno per fornire il dicanforile. Per le condizioni speciali della

sua molecola è capace poi di addizionare anche sei atomi di idrogeno per dare il dibornile.

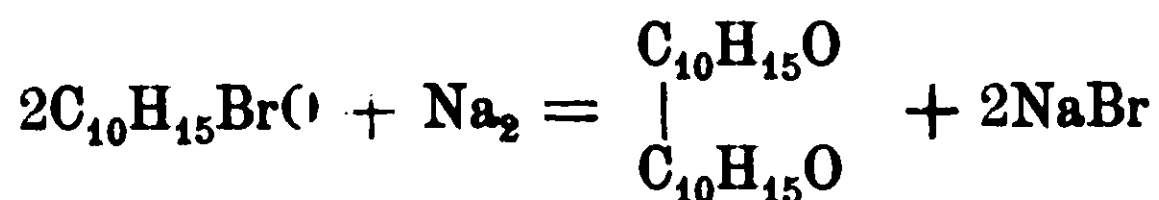
E appunto perchè l'ossigeno è sotto forma di perossido —O—O— e la molecola doppia che in esso si trova è simmetrica non si presta mai ad addizionare 4 atomi di idrogeno.

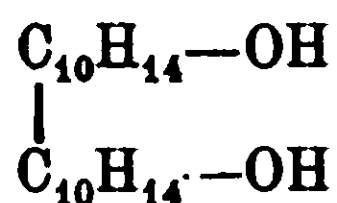
I chinoni poi sono sostanze colorate in giallo, mentre i corrispondenti idrochinoni sono bianchi. Similmente il prodotto di condensazione è giallo, e il corrispondente prodotto di riduzione è bianco.

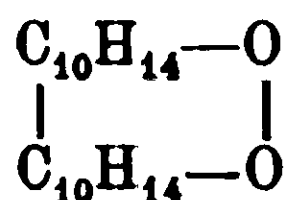
L'analogia quindi non può essere più completa e io sono dolente che per mancanza di materiale e per la difficoltà di procurarmelo subito non abbia potuto tentare finora la trasformazione reciproca del dicanforile nel chinone per ossidazione moderata, come avviene per gl' idrochinoni in chinoni. Ma mi riservo di farlo quanto prima.

Stabilito che i due atomi di ossigeno si trovano nella molecola sotto forma chinonica, non riesce difficile a costruire il rimanente.

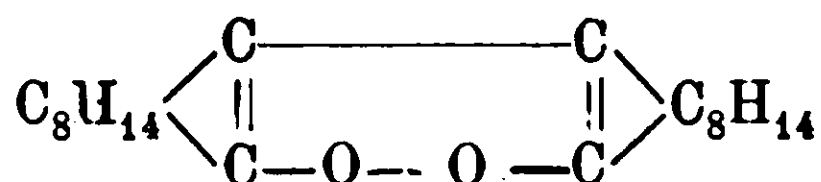
Difatti nulla di più semplice di immaginare che nell'azione del sodio sulla bromocanfora in una prima fase avvenga la reazione ordinaria dei derivati alogenati:

$$2C_{10}H_{15}BrO + Na_2 = \begin{array}{c} C_{10}H_{15}O \\ | \\ C_{10}H_{15}O \end{array} + 2NaBr$$

che in una fase successiva l'ossigeno chetonico della canfora diventi per tautomeria, in presenza del sodio, ossidrilico

$$\begin{array}{l} C_{10}H_{14}—OH \\ | \\ C_{10}H_{14}—OH \end{array}$$

e che questi ossidrili poscia cedano idrogeno per dare il corpo

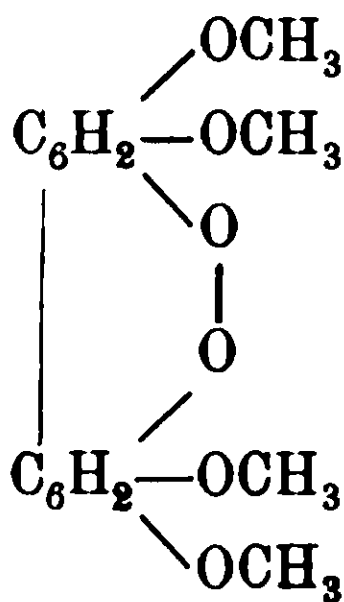
$$\begin{array}{lcl} C_{10}H_{14} & — & O \\ | & & | \\ C_{10}H_{14} & — & O \end{array}$$

E poichè si conosce che il bromo nella bromocanfora è in po-

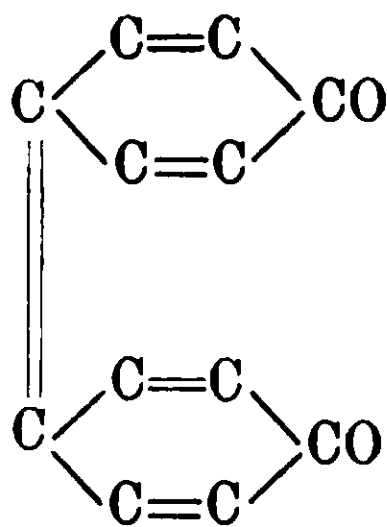
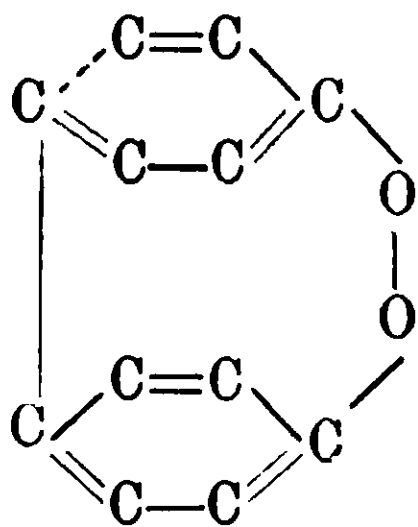
sizione orto rispetto all'ossigeno, possiamo rappresentare il nuovo corpo con lo schema:

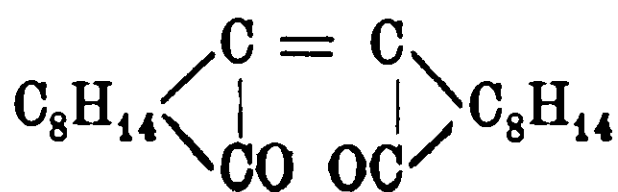
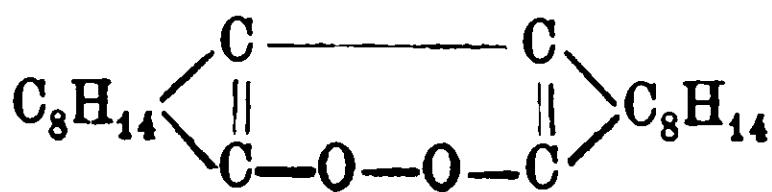
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C & \text{———} & C \\ \| & & \| \\ C-O- & O & -C \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

In tutto questo processo resta a spiegarsi qual'è la causa ossidante che determina la condensazione chinonica dei due ossidrili. Ma di questo mi occuperò in seguito, quando avrò studiato l'altra sostanza p. f. 220-222^0 che, come ho detto, si forma simultaneamente nell'azione del sodio sulla bromocanfora.

Resta pertanto dimostrato perchè a questo prodotto di condensazione ho attribuito il nome di dicanfochinone.

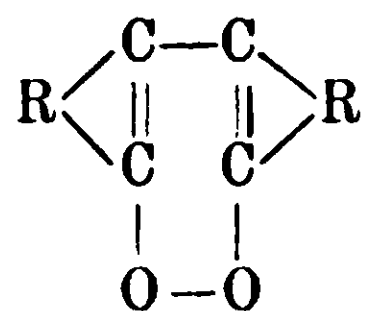
Nella letteratura si riscontrano dei chinoni di costituzione analoga e specialmente nella serie del difenile. Il rappresentante principale è il cosidetto cerulignone:

$$\begin{matrix} & OCH_3 \\ C_6H_2 & -OCH_3 \\ | & \diagdown O \\ | & | \\ | & O \\ | & \diagup \\ C_6H_2 & -OCH_3 \\ & \diagdown OCH_3 \end{matrix}$$

al quale per i lavori di Liebermann, Hoffman ed altri si debbono attribuire, come per i veri chinoni, le due formole tautomere:

$$\begin{matrix} C\langle\begin{matrix} C=C \\ C-C \end{matrix}\rangle C & \\ | & O \\ | & | \\ | & O \\ C\langle\begin{matrix} C=C \\ C-C \end{matrix}\rangle C & \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C\langle\begin{matrix} C=C \\ C=C \end{matrix}\rangle CO \\ \| \\ C\langle\begin{matrix} C=C \\ C=C \end{matrix}\rangle CO \end{matrix}$$

Similmente il dicanfochinone deve esistere nelle due formole tautomere:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C & \text{———} & C \\ \| & & \| \\ C-O & -O- & C \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14} \qquad C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix} C & = & C \\ | & & | \\ CO & & OC \end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$$

poichè si riduce addizionando due atomi d'idrogeno e dà l'idrazone. Ciò ci spiega perchè, come ho detto, mostra due punti di fusione 128-130° e 148-150°, quantunque nè per i risultati analitici nè pel comportamento chimico delle due modificazioni sia riuscito finora a notare differenza di sorta.

Per quanto si riferisce poi alla costituzione della canfora a parte della importanza che potranno avere in seguito i prodotti di riduzione, dicanforile e dibornile che per ora ho potuto soltanto appena sommariamente studiare, mi piace far notare nella formola del dicanfochinone la presenza dal nucleo a sei atomi.

```
   C—C
R<  ||  ||  >R
   C  C
   |  |
   O—O
```

Se, come io spero, e come avviene nei perossidi delle diossime, questo nucleo si mostrerà stabile rispetto agli agenti ossidanti, dallo studio dei prodotti di ossidazione del dicanfochinone dovremo raccogliere fatti importanti per chiarire la costituzione della molecola della canfora. Difatti essendo le due molecole che formano il composto doppio legate per gli atomi di carbonio nei quali appunto avviene l'ossidazione nella canfora e nei suoi derivati semplici, l' ossidazione dovrà attaccare un' altra parte nella molecola della canfora. Lo stesso è da dirsi per i prodotti di disidratazione.

Per concludere, a parte dello studio di tutta la serie di composti doppi della canfora che mi riuscirà di preparare, io mi propongo di estendere lo studio di questo nuovo processo di condensazione ai bromoderivati di altri acetoni che si riscontrano in natura e e sono ancora di costituzione ignota, e con lo studente Fileti (1) anche ai bromoacetoni delle serie grassa e aromatica.

Tutto questo lavoro se non potrà compirsi con la rapidità desiderabile in un campo così importante, non sarà da attribuirsi soltanto a colpa mia; poichè le condizioni finanziarie di questo laboratorio sono talmente scarse che solo per la buona volontà di chi lo dirige si riesce a qualche cosa.

Palermo, Istituto chimico dell'Università.

(1) Colgo l'occasione per ringraziare questo egregio giovane dell' aiuto che mi ha apprestato nella preparazione del dicanfochinone.

Sull'acido m-fenilendiacetico e il nitrile corrispondente;

di G. ODDO.

Tra i fatti più importanti che nelle ricerche sulla costituzione dell'acido canforico si sono ricavati va annoverata, senza dubbio, la decomposizione ch'esso subisce in anidride carbonica e tetraidro- ed essaidroisoxilene per l'azione degli acidi jodidrico o cloridrico ad elevata temperatura; reazione che fu scoperta da Wreden ([1]) nell' anno 1871 e recentemente venne di nuovo studiata da Wallacb ([2]).

Per interpretare questo fenomeno, senza ricorrere a trasposizioni molecolari, che non vengono autorizzate da alcun fatto sperimentale finora conosciuto, fui condotto ad immaginare semplicemente per l'acido canforico la formula di costituzione dell'acido essaidrometafenilendiacetico, e subito mi accinsi a tentarne la sintesi, idrurando col metodo di Baeyer l'acido metafenilendiacetico.

I lavori che si sono pubblicati in seguito a questa ipotesi non mi hanno distolto da tale proponimento; poichè, quando avremo conosciuto l' acido essaidro-m-fenilendiacetico, o saremo riusciti a fissare la costituzione dell'acido canforico, o avremo acquistato un termine di confronto molto importante per le ulteriori ricerche sulla struttura di questo acido.

L' acido m-fenilendiacetico è stato preparato soltanto da Kipping ([3]) per mezzo della saponificazione del nitrile corrispondente. Però egli l'ottenne mischiato a della resina acida, dalla quale con molta fatica riuscì a liberarlo acidificando la soluzione acquosa del sale potassico con H_2SO_4 diluito, filtrando por separare una piccola quantità di resina che precipita ed estraendolo per ben venti volte con etere. L' acido così ottenuto conteneva tuttavia ancora della resina e soltanto versandolo su mattoni d'argilla e cristallizzandolo ripetutamente dall' acqua riusciva ad averlo puro. Egli desorisse soltanto l'acido e il sale d'argento.

([1]) Ann. d. Ch. 163, 323; 187, 158, 168; Ber. 1872, 608.
([2]) Ber. 1892, 916.
([3]) Ber 21, 42; Journ. ch. Soc. 1888, I, 42.

Io invece saponificando il nitrile con potassa alcoolica ho ottenuto tosto il sale potassico cristallizzato e puro, e bastò sciogliere questo in poca acqua e acidificare la soluzione con HCl per precipitare l'acido in cristalli aghiformi completamente puri.

Per questa notevole differenza nei risultati esporrò i dettagli del processo di preparazione da me seguito.

Nitrile dell'acido m-fenilendiacetico.

Il bromo-m-xililene $C_6H_4(CH_2Br)_2$ che adoperai mi fu fornito dalla fabbrica F. Kahlbaum. Era cristallizzato in lunghi aghi prismatici, bianchi, p. f. 77°.

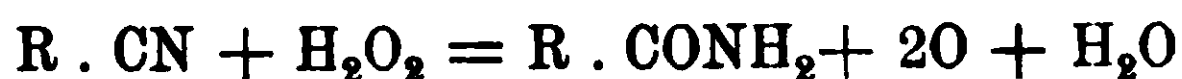
Disciolsi a caldo gr. 13,4 di bromo-m-xililene nella quantità necessaria di alcool ordinario (circa mezzo litro) e vi aggiunsi gr. 9 di cianuro di potassio disciolto nella minor quantità possibile di acqua calda e ancora dell' alcool sino a ridisciogliere quasi completamente il precipitato formatosi. Facendo dei tentativi, ottenni il migliore rendimento di nitrile riscaldando questo miscuglio a ricadere a bagno maria per circa venti ore. Si scaccia poscia l'alcool distillandolo, si precipita il nitrile con acqua, dopo alcune ore di riposo si separa con imbuto a rubinetto l' olio dalle acque madri e queste si estraggono con etere. Si dissecca il prodotto con cloruro di calcio e si distilla. Talvolta nel vuoto la distillazione riesce tumultuosa per la parziale decomposizione che subisce la sostanza e perciò difficilmente si riesce ad ottenere prodotto incoloro. Sotto la pressione di 2-3 cm. di Hg distilla quasi completamente a circa 170°; a pressione ordinaria distilla con leggiera decomposizione tra 280-335° e resta un residuo alquanto resinoso. Le varie frazioni : 280-305°, 305-320°, 320-335° ridistillate separatamente bollono sempre tra 280-335° e saponificate forniscono tutte acido metafenilendiacetico. Soltato la frazione che raccolsi tra 320-335° solidificò parzialmente nel miscuglio frigorifero. Kipping invece descrive il nitrile col p. f. 28-29° e p. e. 305-320° sotto 300 mm. di pressione.

All'analisi :

Gr. 0,2574 della frazione p. e. 305-320° fornirono cc. 42,33 d'azoto alla temperatura di 24° e a 758 mm. di pressione.

	trovato %	calcolato per $C_6H_4(CH_2 . CN)_2$
N	18,39	17,95

Il nitrile è un olio incoloro, solubile in alcool, etere, benzina, cloroformio, insolubile negli alcali; solubile nell'HCl concentrato, ma col riposo riprecipita inalterato; nell'H_2SO_4 si scioglie con svolgimento di calore e dopo circa 15 minuti versando questa soluzione nell'acqua precipita una sostanza bianca fioccosa o polverulenta, che non sembra un semplice polimero, per come mostrerò in seguito. Il sodio invece sia a freddo che a caldo non ne determina la polimerizzazione. Con l'acqua ossigenata, in presenza di un aloali, non dà l'elegante reazione descritta da Radziswski [1] per la quale si ottengono le amidi corrispondenti:

$$R . CN + H_2O_2 = R . CONH_2 + 2O + H_2O$$

Acido m-fenilendiacetico.

Per prepararlo adoperai nitrile grezzo al quale avevo tolto soltanto la frazione che alla pressione di 2-3 cm. di Hg bolle al di sotto di 170°. Mischiai gr. 24 di nitrile con altrettanta potassa disciolta in gr. 100 di alcool ordinario e aggiunsi inoltre circa gr. 4 di alcool assoluto col quale avevo lavato il recipiente in cui era conservato il nitrile. Riscaldai a ricadere a bagno maria per 6 ore. Dopo una notte di riposo trovai nel fondo e sulle pareti del palloncino un abbondante deposito di squame cristalline splendenti, che raccolsi su filtro e lavai con alcool assoluto sino a completo scoloramento. Nel filtrato, al quale si è aggiunto dell'alcool assoluto, col riposo si depositano di nuovo altre squame, che, vengono unite alle precedenti, e disciolte in poca acqua, dove sono solubilissime. Acidificando con HCl puro il liquido si rappiglia quasi in un ammasso di cristallini bianchi aghiformi, che raccolti su filtro, lavati con poca acqua fredda e asciuttati all'aria su carta fondono a 170° e sono di acido metafenilendiacetico puro.

Invece dell'acido libero ho analizzato alcuni suoi sali che ho preparato molto facilmente dal sale potassico.

(1) Ber. 1885, 355 e 2910.

L'acido m-fenilendiacetico puro fonde a 170°, è solubile in acqua, alcool, etere, pochissimo solubile in cloroformio, insolubile in ligroina.

Dalle acque madri primitive dell'acido m-fenilendiacetico scacciai l'alcool, sciolsi il residuo in acqua, filtrai e acidificai con HCl, ottenni così un precipitato in parte solido e in parte oleoso, che dopo una notte solidificò completamente. Dall' alcool bollente cristallizzò in belle squamette splendenti p. f. 238-241°.

Non conteneva azoto e i risultati dell'analisi e il p. f. mi mostrarono ch'esso era acido p-fenilendiacetico.

Il bromo-m-xililene di Kahlbaum doveva quindi contenere anche del bromo-p-xililene. La separazione dei due acidi tuttavia riesce molto facile, come s'è visto, per la differenza di solubilità dei due sali potassici nell'alcool.

Sali dell'acido m-fenilendiacetico.

Sale potassico $C_6H_4(CH_2.CO_2K)_2$.— L'ho ottenuto, come ho detto, nella saponificazione del nitrile. Ricristallizzato da un miscuglio di alcool ed acqua (circa 5 : 1) si deposita dopo un certo tempo in bellissimi prismi incolori e trasparenti. Si raccolgono su filtro e si lavano con un po' di alcool assoluto.

Se si lasciano asciuttare all' aria su carta bibula restano inalterati e al calore si comportano nel modo seguente: incominciano a fondere a 32°, la fusione progredisce molto sino a 40°, però non è mai completa, nè si completa continuando a riscaldare. A 115° si sviluppano molte bolle, a 140° solidifica di nuovo, riscaldando poi sino a 260° non si arriva ad ottenere una seconda fusione.

Se invece i cristalli si conservano nel vuoto su H_2SO_4, dopo alquanti giorni diventano bianchi, opachi ed amorfi e in questo stato riscaldati sino a 260° non fondono.

Questo diverso comportamento è dovuto all' acqua di cristallizzazione. Difatti, come si vedrà dai risultati analitici, i cristalli disseccati all'aria contengono 7 mol. di acqua, nel vuoto su H_2SO_4 ne perdono 6 mol., e soltanto a 115-120° perdono l'ultima molecola di acqua.

I. gr. 0,3140 di sale disseccato all' aria fornirono gr. 0,1382 di K_2SO_4.

II. gr. 0,3096 di sale disseccato all'aria, riscaldati in corrente di aria secca a 120° perdettero in peso gr. 0,0385;

	trovato %	calcolato per $C_6H_4(CH_2.CO_2K)+7H_2O$
K	19,71	19,69
H_2O	31,81	31,81

III. gr. 0,3760 di sale disseccato nel vuoto su H_2SO_4 fornirono gr. 0,2272 di K_2SO_4;

	trovato %	calcolato per $C_6H_4(CH_2.CO_2K)+H_2O$
K	27,07	27,08

La soluzione acquosa del sale potassico ha reazione debolmente alcalina. Questa soluzione concentrata si comporta nel modo seguente con le soluzioni saline :

1° con cloruro di bario al 10 %, presso a poco nella quantità calcolata, non precipita, però aggiungendo dell'alcool assoluto si depositano dei piccolissimi aghi bianchi;

2° con cloruro di calcio non precipita subito, ma col lungo riposo e lo svaporamento parziale del solvente si trovano nel tubo da saggio bellissimi cristalli prismatici aggruppati a raggi in modo da formare una semisfera;

3° con solfato di zinco al 10 % precipitano col riposo piccoli cristalli;

4° col solfato di cadmio al 10 % non precipita;

5° con nitrato mercuroso dà precipitato bianco cristallino;

6° con solfato di rame precipitato voluminoso bleu;

7° con nitrato d' argento precipitato bianco-sporco amorfo, solubile nell'ammoniaca, il quale all'aria si annerisce;

8° con cloruro di ferro precipitato rosso-carne;

9° con cloruro di platino precipitato giallo polverulento che si forma lentamente;

10° con acetato di piombo precipitato bianco voluminoso.

Di tutti questi sali ho analizzato soltanto quello d' argento e di piombo. Credo inutile riferire i risultati dell'analisi molto concordanti per le formolo

$$C_6H_4(CH_2 . CO_2Ag)_2 \quad e \quad C_6H_4(CH_2 . CO_2)_2Pb$$

Sale potassico acido $C_6H_4\langle{}^{CH_2 . CO_2K}_{CH_2 . CO_2H}$. Lo preparai versando gr. 0,97 di acido m-fenilendiacetico disciolto in pochissimo alcool assoluto su una soluzione alcoolica di gr. 0,27 di KOH (quantità teorica): precipitarono subito delle squamette che lavate con alcool e disseccate sia all'aria che nel vuoto su H_2SO_4 fusero a 231-232°.

All'analisi :

Gr. 0,2678 di sale potassico fornirono gr. 0,1021 di K_2SO_4;

	trovato %	calcolato per $C_{10}H_9O_4K$
K	17,10	16,85

Il sale potassico acido è molto solubile nell' acqua, la soluzione acquosa dà reazione acida e con le soluzioni di cloruro di platino, cloruro di bario, nitrato mercuroso e nitrato d'argento si comporta come il sale neutro.

Etere metilico neutro $C_6H_4(CH_2 . CO_2 . CH_3)_2$.

Trattai gr. 3,5 di sale di argento polverizzato e anidro con circa gr. 15 di jodure di metile. La reazione incomincia subito a freddo con sviluppo di calore. Si lascia ricadere per un po' di tempo, poscia si scaccia l'eccesso di joduro di metile, si estrae il prodotto con etere, si dissecca e si distilla.

All'analisi :

Gr. 0,1640 di sostanza fornirono gr. 0,3906 di CO_2 e gr. 0,0963 di H_2O.

	trovato %	calcolato per $C_6H_4(CH_2.CO_2CH_3)_2$
C	64,95	64,86
H	6,52	6,31

È un liquido incoloro che a pressione ordinaria bolle inalterato a 298-300° e non solidifica anche se immerso nel miscuglio frigorifero. Ha un leggiero odore alquanto grato, è insolubile negli alcali, solubile in alcool, etere, benzina, cloroformio e solfuro di carbonio.

Tentativi per preparare l' anidride. Kipping mostrò che l' acido m-fenilendiacetico distilla inalterato a 300-320°. Io cercai di pre-

parare l'anidride col metodo adoperato da Anschütz per gli acidi bibasici (1). Riscaldai in tubo chiuso grammo mezzo di acido metafenilendiacetico anidro con eccesso di cloruro di acetile per circa 8 ore a 150°. All' apertura del tubo trovai tutto disciolto, scacciai, distillandolo, il cloruro d'acetile ed estrassi il residuo con cloroformio anidro, che poscia scacciai facendo passare a 60-65° una corrente di aria secca. Il residuo fondeva a 170° come l'acido m-fenilendiacetico.

Riscaldai anche a 200° per circa otto ore e all'apertura del tubo trovai gran parte della sostanza carbonizzata e col processo sopra descritto ricavai pure dell'acido inalterato p. f. 170°.

Usando pentacloruro di fosforo nella quantità calcolata e riscaldando per circa 4 ore a 180° l'acido si carbonizza completamente.

Degna di nota è questa resistenza a dare l'anidride. Similmente non sono state descritte finora le anidridi degli altri acidi della serie meta, qualunque sia la lunghezza delle catene laterali che portano il carbossile, come per esempio l'isoftalico, l'omoisoftalico, l'uvitinico, il dimetilisoftalico, il m-fenilendipropionico.

Azione dell'acido solforico ordinario sul nitrile dell'acido metafenilendiacetico.

Ho accennato sopra che quando si tratta il nitrile dell' acido metafenilendiacetico con 5-10 parti di acido solforico a temperatura ordinaria il nitrile si discioglie e la temperatura s' innalza notevolmente. Se dopo 15-20 minuti, nel quale tempo è avvenuto già il raffreddamento, si versa questa soluzione a poco a poco in una capsula contenente molta acqua a temperatura ordinaria e si agita, precipita tosto una sostanza bianca giallastra polverulenta. Si raccoglie su filtro alla pompa e si lava a lungo con acqua sino a che questa passa di reazione neutra. Asciuttata all' aria si presenta di colorito bianco giallastro; disseccata nel vuoto verso i 140° incomincia ad alterarsi, a circa 160° diventa quasi pastosa e a 222-224° incomincia a decomporsi.

Non mi è riuscito in alcun modo di poterla ulteriormente purificare, poichè se si lava con acqua riscaldata sino quasi all'ebollizione

(1) Ann. d. Ch. **226**, 1.

fonde e si rapprende tosto in una massa simile allo zolfo plastico. È quasi insolubile in acqua, alcool, etere, solfuro di carbonio, benzina, etere acetico. Riscaldata all'ebollizione con potassa concentrata al 25 % se ne sciolgono tracce, che riprecipitano neutralizzando la soluzione; però questo precipitato non sono riuscito a raccoglierlo per poi pigliarne il punto di fusione, perchè pochissimo e perchè alla luce pare che si alteri diventando bruno rossastro. La sostanza si scioglie soltanto negli acidi solforico, cloridrico, acetico; ma nemmeno da queste soluzioni si riesce a cristallizzarla.

Della solubilità nell' acido acetico cercai di trarre partito per determinarne il peso molecolare col metodo crioscopico, ed ecco i risultati:

concentrazione	abbass. termom.	peso molecolare
0,9760 %	0,114	33,4

Per il polimero bimolecolare del nitrile $[C_6H_4(CH_2 . CN)]_2$ si calcola il peso molecolare 312. Si sarebbe potuto credere che la sostanza fosse tale polimero, paragonabile alle cosidette ciafenina e cianobenzina che si preparano relativamente dal benzonitrile e dal cianuro di benzile. Senonchè i risultati dell'analisi mostrarono che la sostanza contiene ossigeno.

La sostanza adoperata in quest' analisi provveniva da diverse preparazioni, veniva lavata accuratamente e a lungo con acqua alquanto calda, tuttavia conteneva tracce minime di zolfo.

I. gr. 0,2182 di sostanza fornirono gr. 0,5618 di CO_2 e gr. 0,1307 di H_2O;

II. gr. 0,2404 di sostanza fornirono gr. 0,6237 di CO_2 e gr. 0,1310 di H_2O;

III. gr. 0,1964 di sostanza fornirono cc. 16,2 di azoto a 28° e mm. 761,5 di pressione;

IV. gr. 0,2347 di sostanza fornirono cc. 20,5 di azoto, alla tempetura di 28°,8 e alla pressione di 764,3;

V. gr. 0,3722 di sostanza fornirono cc. 32,8 di azoto, alla temperatura di 27°,5 e alla pressione di mm. 762;

	trovato %					
	I.	II.	III.	IV.	V.	media
C	70,22	70,70	—	—	—	70,46
H	6,65	6,05	—	—	—	6,36
Az	—	—	9,10	9,50	9,70	9,43

Invece per $[C_6H_4(CH_2 . CN)_2]_2$, si calcola :

C	76,92
H	5,17
N	17,95

Per quanto difficilmente bruci questa sostanza, non possono tali perdite considerevoli di carbonio e azoto nella percentuale spiegarsi supponendo una parziale combustione, come fa Pinner per la ciafenina con una differenza però dell'1 %.

Per l'azoto poi ho constatato per mezzo del reattivo di Nessler la presenza di notevoli quantità di ammoniaca nelle acque madri della sostanza. Quindi è da ammettersi una parziale idratazione con eliminazione di ammoniaca (2 molecole) ed entrata di ossigeno (probabilmente tre atomi) nella molecola che risulta dalla condensazione di due molecole di nitrile.

La scarsa quantità di prodotto di cui ho potuto disporre non mi ha permesso estese ricerche. Riporto soltanto alcuni saggi che ho potuto fare.

1° Con potassa alcoolica nelle condizioni descritte per la preparazione dell'acido metafenilendiacetico non si saponifica.

2° Disciolta in acido acetico e trattata con nitrito potassico non dà nitrosoderivato.

3° Alla temperatura di 100-110° reagisce con parte uguale di fenilidrazina con sviluppo di acqua e formazione di nuova sostanza che non sono riuscito ancora a cristallizzare.

Per questi saggi si può dire che l'azoto della molecola è terziario e poichè resiste alla saponificazione dev' esser legato a catena chiusa. L'ossigeno è tutto o in parte chetonico.

Non ho per ora intenzione di continuare le ricerche sulla costituzione di questa sostanza.

Palermo. Istituto di Chimica generale dell'Università.

Azione dell' acido nitroso sopra le chetoammine;

nota di ANGELO ANGELI.

(*Giunta il 24 luglio 1893*).

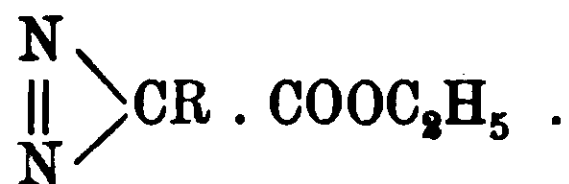
I diazocomposti, che si ottengono per azione dell' acido nitroso sopra le ammine primarie, appartengono in gran parte alla serie aromatica; nella serie alifatica invece non sono noti ancora che pochissimi rappresentanti di questa interessante classe di composti, il più semplice dei quali è l'acido diazoetansolfonico

$$C_2H_5—N=N—SO_3H \quad ,$$

ottenuto da Emilio Fischer (1) per ossidazione dell'idrazina corrispondente:

$$C_2H_5—NH—NH—SO_3H \, .$$

In questi ultimi anni Curtius (2) ha scoperta una serie di diazocomposti oltremodo interessanti e che egli ottenne per azione dell' acido nitroso sopra gli eteri di alcuni acidi amidati; in queste sostanze entrambi gli atomi di azoto sono riuniti ad uno stesso atomo di carbonio:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! CR \, . \, COOC_2H_5 \quad .$$

Composti diazoici sono stati inoltre recentemente ottenuti da Thiele partendo dall'amidoguanidina (3).

Malgrado le brillanti ricerche di questi due ultimi sperimentatori, resta però sempre il fatto, che mentre la facoltà di dare diazocomposti è regola generale per le ammine aromatiche, nella serie alifatica non si hanno ancora norme sicure per prevedere come un amido derivato di questa serie si comporti rispetto all'acido nitroso.

Questa differenza di comportamento è molto probabile che si

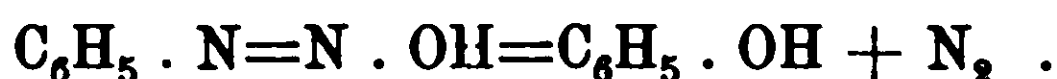
(1) Liebig's Annalen, **199**, 302.
(2) Berl. Berichte, XVI, 2230 e seg.
(3) Liebig's Annalen. **270**, 1.

debba riferire alla stabilità differente dei composti che in tal modo si possono formare, prescindendo sempre da reazioni secondarie dipendenti dalla natura e dalla particolare disposizione degli atomi o gruppi contenuti nella molecola del composto amidato primitivo.

Si può ammettere che la reazione dell' acido nitroso sopra le ammine primarie proceda in ogni caso secondo lo schema:

$$R.NH_2 + NO_2H \longrightarrow R.NH.NO \longrightarrow R.N{=}N.OH \;;$$

così p. es., i sali del diazobenzolo sono stabili e solo per ebollizione con acqua perdono l'azoto per dare il fenolo:

$$C_6H_5.N{=}N.OH{=}C_6H_5.OH + N_2 \;.$$

Le ammine contenenti un radicale alifatico, in generale, si decompongono subito e danno gli alcool corrispondenti; anche in questo caso si può supporre che dalla metilammina p. es. si formi dapprima il composto:

$$CH_3.N{=}N.OH \;,$$

il quale tosto si scinde in alcool metilico ed azoto.

Prendiamo ora in esame i derivati della serie alifatica che sono in grado di dare diazocomposti.

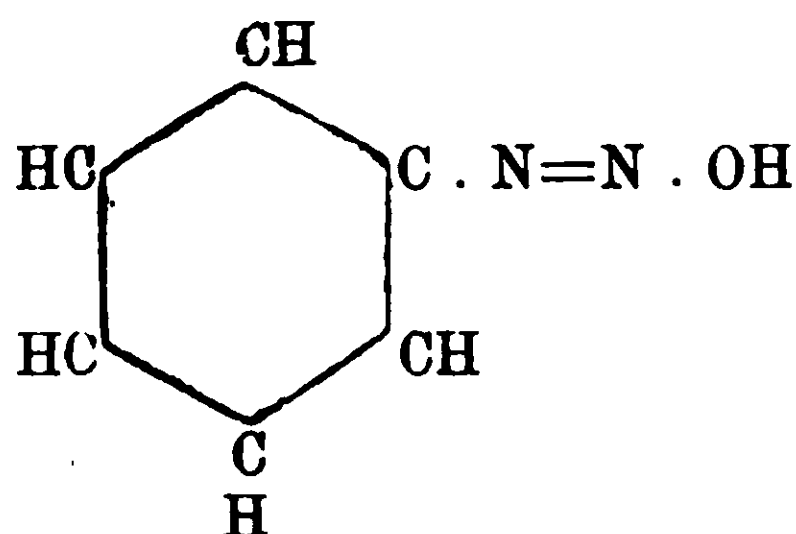
Secondo Curtius si comportano in questo modo, rispetto all'acido nitroso i seguenti composti (i loro eteri):

glicocolla	$(NH_2).CH_2.COOC_2H_5$
alanina	$CH_3.(NH_2).CH.COOC_2H_5$
tirosina	$C_6H_4(OH).CH_2.(NH_2).CH.COOC_2H_5$
leucina	$CH_3.(CH_2)_3.(NH_2).CH.COOC_2H_5$
acido amido malonico	$(NH_2).CH.(COOC_2H_5)_2$
" aspartico	$(NH_2).CH.COOC_2H_5$ $\mid$ $CH_2.COOC_2H_5$

I diazoderivati, che in tal modo si formano, contengono i due atomi di azoto uniti ad uno stesso atomo di carbonio, ed è probabile che anche in questo caso si formi dapprima il diazocomposto a catena aperta, che poi perde una molecola d'acqua.

Appare da questi esempi come la presenza di certi gruppi ne-

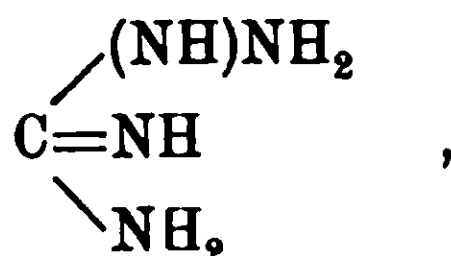
gativi possa impartire al residuo amidico la facoltà di dare composti diazoici stabili.

Nei corpi aromatici infatti il residuo fenico possiede carattere negativo; in questo caso, naturalmente, i due atomi di azoto sono a catena aperta, p. es. nel diazobenzolo [1]:

giacchè l'atomo di carbonio, cui stava unito il gruppo amidico, non ha atomi d'idrogeno disponibili.

Nell' etere amidoacetico e negli altri analoghi è contenuto il gruppo carbossietilico, pure negativo, sebbene non direttamente legato al gruppo amidico:

$$NH_2 . \overset{|}{C}H . COOC_2H_5 .$$

Nell'amidoguanidina di Thiele:

$$C \begin{cases} (NH)NH_2 \\ =NH \\ NH_2 \end{cases} ,$$

[1] Se si compara l'idrossilammina $OH.NH_2$ con la fenilidrazina $C_6H_5NH.NH_2$, si vede che, analogamente, all'acido nitroso corrisponde il diazobenzolo,

$$OH . NO \qquad C_6H_5NH . NO \quad \text{oppure} \quad C_6H_5N{=}NOH ,$$

ed al cloruro di nitrosile, il cloruro di diazobenzolo. Il termine $H_2N . NO$ oppure $HN{=}N . OH$, corrispondente all' idrazina $H_2N . NH_2$, non è noto e mi sembra improbabile che possa esistere. L'analogia fra l' acido nitroso ed il diazobenzolo è veramente completa in tutte le loro combinazioni. L'acido iponitroso $HO.N{=}N.OH$ corrisponderebbe ai tetrazoni $R_2N . N{=}N . NR_2$, che si ottengono per ossidazione delle idrazine bisostituite:

$$R_2N . N\boxed{H_2 \; H_2}N . NR_2 .$$

Questa analogia lascierebbe intravedere la possibilità di poter ottenere l' acido iponitroso ossidando l'idrossilammina ed i suoi derivati:

$$HO . N\boxed{H_2 \; H_2}N . OH .$$

la quale può dare un diazocomposto stabile, si deve ammettere che il gruppo NH, segnato tra parentesi, possieda proprietà negative, giacchè il suo atomo d'idrogeno può con tutta facilità venir sostituito dal rame. Lo stesso vale probabilmente anche per l'ippurilidrazina,

$$C_6H_5 . CO \vdots NH . CH_2 . CO . NH . NH_2 .$$

Sembra però che non tutti i gruppi negativi godano di questa proprietà; è noto infatti che gli acidi amidati liberi si decompongono in altro senso, e questo probabilmente dipende dal fatto, che il carbossile impartisce poca stabilità ai composti che dapprima possono formarsi.

Allo scopo di determinare se altri radicali negativi, oltre agli accennati, possono imprimere al gruppo amidico la facoltà di dare composti diazoici stabili, ho intrapreso lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra alcune chetoammine della forma:

$$—CO—C—(NH_2)— .$$

In questo caso, come si vede, il carbonile è prossimo all'atomo di carbonio, cui è legato il gruppo amidico.

Ammine di questo tipo ne sono note finora pochissime, ed allo stato libero sono quasi tutte poco stabili.

Fra queste ricorderò l'esoamidoacetofeoone, la disilammina e l'amidocanfora di Claisen e Manasse, forse identica a quella di R. Schiff.

Per questo motivo era prima di tutto necessario di stabilire un metodo, che nella maggior parte dei casi si prestasse alla preparazione di queste sostanze, partendo p. es. dagli isonitrosochetoni, che facilmente si ottengono secondo l'elegante processo di Claisen e Manasse [1], ed in modo di evitare possibilmente di mettere in libertà la base. Anche seguendo il metodo di Braun e V. Meyer [2] per la preparazione dell'esoamidoacetofenone si ottiene direttamente il cloridrato della base; siccome essi però adoperarono come riducente il cloruro stannoso, così per evitare la lunga eliminazione

(1) Berl. Berichte XX, 2194.
(2) Ibid. XXI, 1269.

dello stagno per mezzo dell'idrogeno solforato, sono ricorso all'impiego della polvere di zinco. Si discioglie l' isonitrosochetone in alcool diluito, vi si aggiunge un lieve eccesso, sulla quantità calcolata, di acido acetico glaciale, e quindi, raffreddando, si aggiunge poco per volta della polvere di zinco pure in eccesso, in modo però che il liquido si mantenga acido anche ad operazione finita. Si diluisce allora con acqua, si elimina lo zinco con idrogeno solforato e, dopo aver aggiunto alquanto acido cloridrico, si evapora a b. m. quasi a secchezza; scacciando l' acido rimanente sopra la calce, nel vuoto, rimane il cloridrato quasi puro.

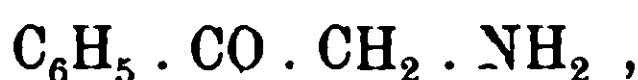
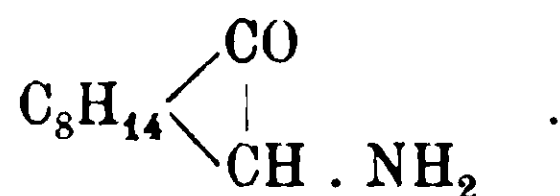
Il cloridrato dell'esoamidoacetofenone preparato con questo metodo è perfettamente identico a quello ottenuto da E. Braun e V. Meyer; come pure dimostrò identico il cloridrato dell'amidocanfora preparato in questo modo con quello ottenuto seguendo le prescrizioni di Claisen e Manasse.

Anche riducendo altri isonitrosochetoni ho avuto buonissimi risultati.

In questa comunicazione preliminare descriverò brevemente l'azione dell'acido nitroso sopra i cloridrati dell' esomidoacetofenone,

$$C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, NH_2 \;,$$

e dell' amidocanfora,

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ CH \,.\, NH_2 \end{array}\right. .$$

Alla soluzione non molto concentrata del cloridrato dell'esoamidoacetofenone viene aggiunta una soluzione di nitrito sodico, ed il miscuglio raffreddato si tratta con qualche goccia di acido acetico, diluito; dopo qualche istante il liquido s' intorbida ed alla superficie si separa una sostanza solida. Contemporaneamente si osserva un leggero sviluppo gassoso. Si filtra alla pompa, ed il residuo viene trattato con carbonato sodico.

Si ottiene così una sostanza cristallina che, seccata nel vuoto, viene purificata cristallizzandola da etere petrolico. In tal modo si ottengono magnifici aghi gialli, appiattiti, che possiedono un odore particolare, fondono a 50° e riscaldati più oltre svolgono azoto. I risultati dell'analisi conducono alla formola $C_8H_6N_2O$.

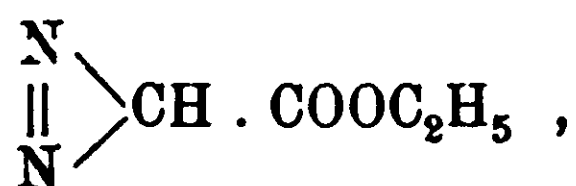
La nuova sostanza, sciolta nel cloroformio, scolora immediatamente la soluzione di bromo e di jodio, con forte sviluppo di azoto. Trattata con gli acidi svolge del pari azoto con vivissima effervescenza; versata nell'acido bromidrico si trasforma immediatamente in bromuro di fenacile:

$$C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH_2Br \quad .$$

Per quanto riguarda la costituzione del nuovo composto, si possono prendere in considerazione le seguenti formole:

$$(1)\quad C_6H_5 \,.\, CO \,.\, CH\left\langle\begin{array}{c}N\\ \parallel\\ N\end{array}\right. \qquad\qquad (2)\quad \begin{array}{l}C_6H_5 \,.\, C{=}CH{-}N\\ \qquad\quad\;\; | \qquad\;\; \parallel\\ \qquad\quad\;\; O{-}{-}{-}{-}N\end{array}$$

Tenendo conto però del fatto che la sostanza si comporta in modo perfettamente simile all'etere diazoacetico,

$$\left.\begin{array}{c}N\\ \parallel\\ N\end{array}\right\rangle CH \,.\, COOC_2H_5 \quad ,$$

ed altri composti analoghi scoperti da Curtius, mi sembra si possa fin d'ora escludere la (2) ed ammettere che la (1) rappresenti realmente la costituzione del prodotto da me ottenuto. Esso sarà perciò, secondo la nomenclatura di Curtius, il

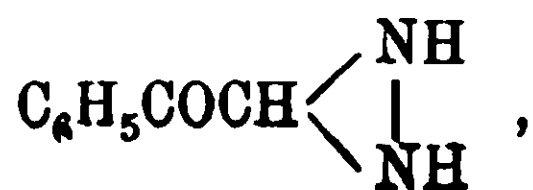
monochetazofenilgliossal (esodiazoacetofenone).

In causa della piccola quantità di sostanza di cui disponeva, non ho potuto per ora studiarla ulteriormente, anche perchè il rendimento è piuttosto esiguo e non avendo ancora ricercate quali siano le condizioni migliori per operare.

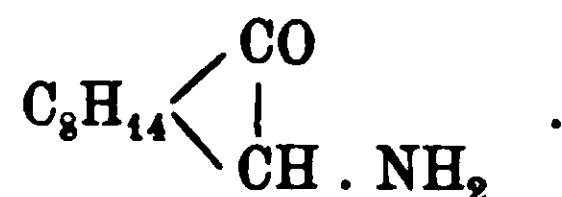
È probabile che la stessa sostanza si possa anche ottenere per es., dal fenilgliossal,

$$C_6H_5 \,.\, CO \,.\, COH \quad ,$$

se si riescisse da questo a preparare il composto idrazinico mediante l'idrazina,

$$C_6H_5COCH\left\langle\begin{array}{c}NH\\ |\\ NH\end{array}\right. \quad ,$$

il quale, per ossidazione con ossido di mercurio, secondo il metodo di Curtius, dovrebbe fornire il prodotto da me ottenuto.

In modo analogo procede l'azione dell'acido nitroso sopra il cloridrato di amidocanfora di Claisen e Manasse:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CO\\ |\\ CH\,.\,NH_2\end{array}\right. .$$

Questi chimici, per azione dell'anidride nitrosa sopra la soluzione eterea dell'amidocanfora, hanno ottenuto il corrispondente nitrito (1), dal quale però essi, anche sottoponendolo a svariati trattamenti, non hanno potuto ricavare prodotti definiti. Per questo motivo ho ritenuto opportuno di studiare meglio questa reazione mettendomi però nelle condizioni precedentemente descritte riguardo all'amidoacetofenone, tanto più che Curtius ha dimostrato come anche dagli amidoeteri, che danno i diazocomposti, si possano con facilità avere dapprima i nitriti (2).

Il cloridrato dell'amidocanfora, preparato secondo il metodo sopra indicato e purificato dall'alcool assoluto, fondeva a 222° con decomposizione, in corrispondenza a quanto hanno trovato Claisen e Manasse.

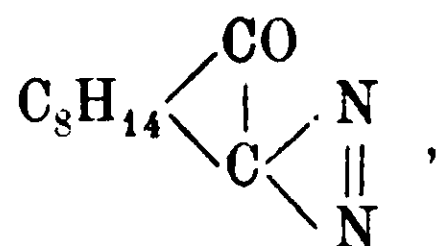
La soluzione raffreddata di cloridrato di amidocanfora e nitrito sodico, venne trattata con qualche goccia di acido solforico diluito. Anche in questo caso il liquido dapprima s'intorbida e poi separa una sostanza che viene lavata con acqua e quindi purificata dall'etere petrolico.

S'ottengono così grandi cristalli giallo-ranciati, che fondono a 74°. All'analisi si ebbero numeri che conducono alla formola $C_{10}H_{14}N_2O$. Non è improbabile che questa sostanza sia identica a quella che R. Schiff e Meissen (3) ottennero ancora 12 anni or sono, per azione dell'acido nitroso sopra la cosidetta canfimide, e che chiamarono diazocanfora. Secondo Schiff e Meissen sembra che la diazocanfora non si formi quando si faccia agire l'acido nitroso sopra il cloridrato di amidocanfora puro. Io non voglio stabilire

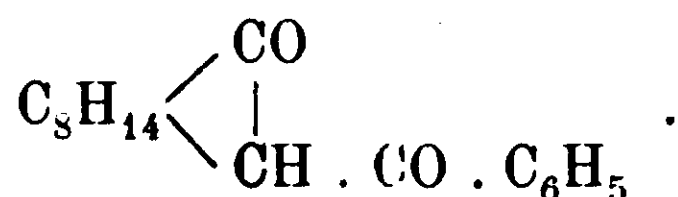
(1) Liebig's Annalen, 274, 92.
(2) Berl. Berichte XVII, 953.
(3) Gazz. chim. XI, 171.

se l'amidocanfora di Schiff sia identica a quella di Claisen e Manasse; io però ho potuto convincermi che il composto in parola si forma in maggior quantità ed in uno stato di maggiore purezza quando si impiega il cloridrato di amidocanfora ricristallizzato più volte dall'alcool assoluto.

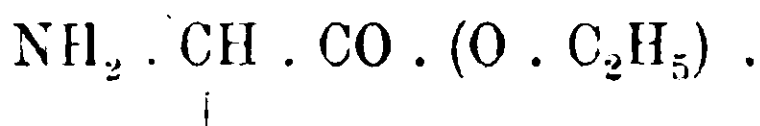
Anche a questo composto è molto probabile che spetti la costituzione :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ \mid \\ C \end{array}\right. \begin{array}{l} N \\ \parallel \\ N \end{array} ,$$

e si potrebbe chiamare, secondo la nomenclatura di Curtius, *monochetazocanforchinone.*

Por azione degli acidi e degli alogeni esso perde immediatamente il suo azoto per dare prodotti che ancora non ho studiato. Riscaldato con aldeide benzoica, in soluzione di toluolo, fino a che cessa lo sviluppo di azoto, dà un prodotto, che si presenta in cristalli giallo-chiari dall'odore della canfora e che fondono verso 170^0; è molto probabile che esso sia la benzoilcanfora :

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l} CO \\ \mid \\ CH \, . \, CO \, . \, C_6H_5 \end{array}\right. .$$

Qualitativamente ho altresì studiata l' azione dell' acido nitroso sopra altre chetobasi, ed ho potuto constatare che la reazione procede in modo analogo ([1]).

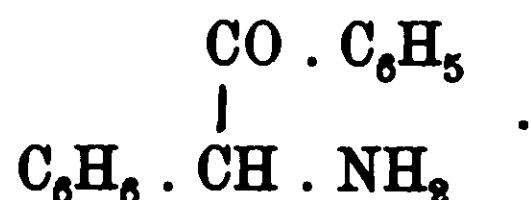
Come si vede, i composti studiati da Curtius, cioè gli eteri degli acidi amidati, si possono fino ad un certo punto far entrare nella cerchia di quelli da me presi in esame ; il carbonile infatti, nei primi, da una parte è attaccato un gruppo ossietilico,

$$NH_2 \, . \, CH \, . \, CO \, . \, (O \, . \, C_2H_5) \, .$$

(1) Da alcune esperienze che ho eseguite, sembra che queste chetobasi abbiano altresì una grande tendenza a combinarsi con le aldeidi e coi chetoni, in modo simile a quanto fa la fenilidrazina. Ciò spiegherebbe anche la facilità con la quale queste sostanze si trasformano nelle aldine.

Sembra però che non tutti i radicali negativi abbiano, almeno ad una certa distanza, eguale influenza sul gruppo amidico. È noto infatti, dalle ricerche di Curtius, che la benzilammina ([1]),

$$C_6H_5 \, . \, CH_2 \, . \, NH_2 \, ,$$

non dà un diazocomposto, che invece si potrà senza dubbio ottenere dalla desilammina,

$$\begin{array}{c} \quad\quad CO \, . \, C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_6 \, . \, CH \, . \, NH_2 \end{array} \, .$$

Come pure finora non sono stati ottenuti derivati diazoici dalle amidi, che invece si possono avere facilmente da alcune idrazidi, come p. es., dall'ippurilidrazina.

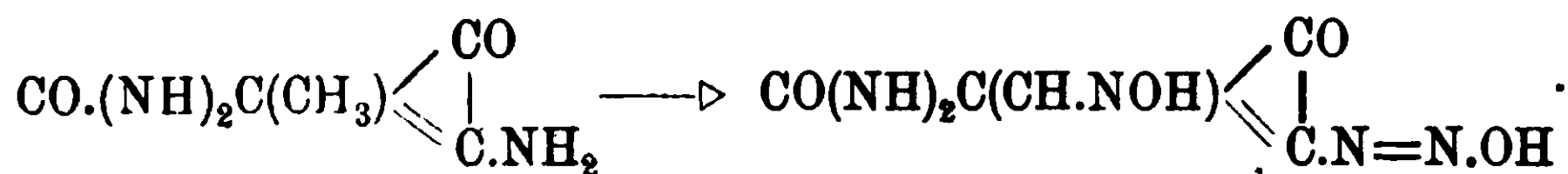
Interessante sarà inoltre lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le chetoammine sostituite:

$$—CO—CR_1R_{11}—(NH_2) \, .$$

Evidentemente in questi casi, siccome l'atomo di carbonio cui è unito il gruppo amidico è sprovvisto di atomi d'idrogeno dal diazocomposto formatosi non potrà più eliminarsi acqua ed esso dovrà esistere nella forma:

$$—CO—CR_1R_{11}—N{=}N \, . \, OH \, ,$$

come appunto avviene per i composti aromatici. Naturalmente, in questo caso, sull'andamento della reazione potrà avere influenza anche la natura dei radicali R_1 ed R_{11}. Un esempio di questo genere esiste oramai nella letteratura. Dalle interessanti ricerche di Behrend si sa infatti che l'amidometiluracile, per azione dell'acido nitroso, dà un diazoderivato molto stabile ([1]):

$$CO.(NH)_2C(CH_3)\!\!\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ C.NH_2 \end{array}\right. \longrightarrow CO(NH)_2C(CH.NOH)\!\!\left\langle\begin{array}{l} CO \\ | \\ C.N{=}N.OH \end{array}\right. .$$

([1]) Berl. Berichte XIVI, 958.

([2]) Liebig's Annalen **245**, 213.

Anche in questa sostanza, come si vede, è contenuto l'aggruppamento :

$$—CO—C(NH_2)— \ .$$

Mi propongo di continuare lo studio dell'azione dell'acido nitroso sopra le diverse chetoammine, nonchè di vedere se altri radicali, come p. ee., SO_2, CN, NO_2 ecc., ed a quale distanza, possano come il carbonile imprimere al gruppo amidico un analogo comportamento.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Sul comportamento crioscopico di sostanze, che hanno costituzione simile a quella del solvente ;

memoria di FELICE GARELLI.

(*Giunta il 27 luglio 1893*).

In due precedenti lavori eseguiti col Dott. Ferratini [1] vennero aggiunti parecchi nuovi casi ai pochi finora osservati nei quali gli abbassamenti nel punto di congelamento delle soluzioni, minori di quelli richiesti dalla teoria, sono causati senza dubbio dalla cristallizzazione di una miscela omogenea del solvente con la sostanza disciolta, cioè dalla separazione di una " soluzione solida ". Ora il risultato più notevole, che si dedusse dalle su citate esperienze fu, che tale fenomeno non si avvera se non in certi casi nei quali sussiste una speciale relazione tra la costituzione del solvente e quella del corpo sciolto. Di fatto con lo scegliere opportunamente i solventi a seconda della formola di costituzione delle sostanze da sciogliersi, abbiamo potuto realizzare dei casi tipici nei quali il preveduto comportamento crioscopico anormale di tali soluzioni fu confermato sperimentalmente.

Un risultato tanto interessante e che può condurre a risolvere importanti problemi, voleva essere convalidato dal maggior numero possibile di esperienze. Queste sono esposte nel presente lavoro e

(1) Gazz. chim. ital. XXII, 245; XXIII, 442.

da esse risulta, che il concetto enunciato, ha trovato finora in ogni singolo caso una nuova conferma.

La piridina, la chinolina e l'acridina costituiscono, come è noto, una serie di basi di costituzione perfettamente analoga fra loro, per la quale esse si collegano rispettivamente agli idrocarburi: benzolo, naftalina ed antracene. Era quindi probabile, che queste basi sciolte negli idrocarburi ora citati, avrebbero presentato nel loro comportamento crioscopico rapporti analoghi a quelli già riscontrati per la serie rappresentata dal pirrolo, indolo e carbazolo. Ciò si verificò infatti:

Il modo di congelare delle soluzioni di piridina in benzolo, fu sperimentato da Paternò [1], il quale trovò, che tale alcaloide produceva una depressione molecolare uguale a 47. La deviazione dalla depressione normale era assai poco apparescente tanto più, che per la maggior parte dei corpi allora studiati la pressione molecolare del benzolo sembrava si accordasse meglio con il valore 49 dato da Raoult, che non quello di 53 dedotto teoricamente da van't Hoff. Tuttavia anche a Paternò non sfuggì la leggera anormalità della piridina, e van't Hoff citò questo caso come uno di quelli nei quali aveva luogo probabilmente cristallizzazione della sostanza sciolta con il solvente. Che la base sia effettivamente anormale per tale causa è provato dal ripetersi, ed in grado maggiore, dell' irregolarità per la chinolina e l' isochinolina sciolte in naftalina e per l'acridina sciolta in fenantrene.

Chinolina.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_7N = 129$.

Bolliva tra 240-241^0 a 750 mm. Paternò [2] ha trovato, che questa base sciolta in benzolo fornisce depressioni perfettamente normali. Se al benzolo si sostituisce come solvente la naftalina si ottengono invece i seguenti numeri:

(1) Gazz. chim. ital. XIX, 663.
(2) L. c.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
0,5122	0°,235	0,4607	59,43	152,5
0,9556	0 ,425	0,4437	58,23	157
1,2026	0 ,560	0,4656	60,06	150
3,1350	1 ,430	0,4561	58,83	153
4,8012	2 ,180	0,4540	57,56	154

Il comportamento di questa base alle diverse concentrazioni è alquanto irregolare. Questo fatto però si riscontra altre volte e specialmente in questi casi di anomalie dovute a formazione di soluzione solida. (Si vegga il comportamento dell' indolo, scatolo ed α-naftolo in naftalina; della piperidina in benzolo ecc....). Del resto però si vede che i valori dei pesi molecolari si mantengono entro limiti relativamente ristretti; il che appunto, come dimostrò van't Hoff, è caratteristico delle anormalità dovute esclusivamente a separazione di sostanza con il solvente.

Isochinolina.

Bolliva a 241° e fondeva a 18° cc. Peso molecolare calcolato per $C_9H_7N = 129$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
1,1981	0°,44	0,3672	47,36	191
2,4016	0 ,85	0,3540	45,66	197
3,5708	1 ,24	0,3470	44,26	201
5,5388	1 ,92	0,3460	44,63	202

Le depressioni che l' isochinolina produce nel punto di congelamento della naftalina sono anche più piccole di quelle cagionate nello stesso solvente dalla base isomera. Dirò in seguito quale mi sembra la ragione più probabile di questo fatto.

Acridina.

Questa base avrebbe dovuto essere sciolta nell'antracene. Siccome però tale idrocarburo come solvente non è molto adatto in causa

dell'elevato punto di fusione, così ho impiegato come solvente il fenantrene. La stretta analogia di costituzione, che passa tra i due idrocarburi, la circostanza che l'antracene innalza il punto di fusione del fenantrene ed infine le relazioni cristallografiche che furon trovate fra i due corpi, tutto contribuisce a far ritenere con molta probabilità, che l'acridina abbia all'incirca lo stesso comportamento tanto sciolta in antracene come in fenantrene. In quest' ultimo solvente diede pesi molecolari più elevati, mentre dà pesi molecolari quasi teorici, tanto in benzolo, che in naftalina.

L'acridina, che servì per tali esperienze era stata purificata mediante distillazione in corrente di vapore e successive cristallizzazioni dall' alcool. Essa era perfettamente bianca e fondeva tra 107-108°.

Peso molecolare calcolato per $C_{13}H_9N = 179$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 49
In soluzione benzolica :				
1,5743	0°,435	0,2700	48,33	179
In soluzione naftalica :				
				T = 70
1,6368	0°,630	0,3910	69,98	182
In soluzione di fenantrene :				
				T = 120
1,8518	1°,09	0,5886	105,35	205,7
3,5129	2 ,00	0,5693	101,50	210,0
5,3787	3 ,05	0,5670	101,49	211,0

Passando ora da questa serie di corpi a considerare alcuni semplici derivati di essi, si osserva che in generale basta l'introduzione nella loro molecola di un sostituente, specialmente poi quando questo è un radicale alcoolico, per togliere loro la facoltà di formare soluzione solida con il medesimo solvente. Abbiamo già veduto di fatto, che gli omologhi del pirrolo abbassano normalmente il punto di congelamento del benzolo: e lo stesso dicasi per l'*n*-me-

tiloarbazolo in fenantrene. Invece l'idrogeno addizionato, finchè non distrugge la costituzione ciclica dei corpi, conserva loro il comportamento crioscopico anormale, ch'essi dimostrano in un determinato solvente.

Dalle ricerche di Paternò [1] è noto di fatto, che la depressione molecolare determinata dalla piperidina in benzolo è appena uguale a 41. Passando perciò dalla piridina al suo derivato esaidrogenato non solo si è distrutta, ma all'incontro si è aumentata la tendenza a formare soluzione solida con il benzolo. L'andamento assai irregolare del congelamento di questa soluzione già rilevato da Paternò e che si esplica in alternate diminuzioni ed accrescimenti nel valore dei pesi molecolari col crescere della concentrazione, denota già, che tale anomalia non ha nulla di comune con quella dovuta alla formazione di molecole complesse. Anch'io in molti casi analoghi ho ottenuto pesi molecolari, che diminuiscono lievemente con le concentrazioni.

Riducendo il pirrolo in condizioni opportune lo si trasforma in una base energica, la pirrolina, la quale benchè non differisca dal pirrolo, che per due atomi di idrogeno, dimostra tuttavia propreità e comportamento chimico affatto differenti. Malgrado ciò la pirrolina sciolta in benzolo ha quasi lo stesso comportamento crioscopico del pirrolo.

Pirrolina.

Bolliva a 91-92°. Peso molecolare calcolato per $C_4H_7N = 69$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 53
0,7480	0°,465	0,6216	42,89	85,2
1,8205	1 ,140	0,6262	43,20	84,7
3,5018	2 ,170	0,6196	42,75	85,5
5,3855	3 ,290	0,6190	42,71	86,70

Colpisce anche in questo caso la costanza nel valore dei pesi molecolari a diverse concentrazioni.

(1) L. c.

Per verificare se in soluzione naftalica si manifestavano rapporti analoghi, ho preparato la tetraidrochinolina riducendo con zinco e acido cloridrico la chinolina, seguendo esattamente le indicazioni date da Leo Hoffmann e W. Koenigs [1]. La base tetraidrogenata, così ottenuta, costituiva un liquido incoloro, mobile, dotato di odore indolieo e che bolliva a 248°. Essa fornisce abbassamenti normali nel punto di congelamento del benzolo: mostra invece e quasi nella stessa misura l' irregolarità della chinolina quando è sciolta in naftalina.

Tetraidrochinolina.

Peso molecolare calcolato per $C_9H_{11}N = 133$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione moleoolare	peso molecolare
				T = 53
In soluzione benzolica :				
1,1693	0°,46	0,3934	51,32	134
2,3822	0 ,925	0,3840	51,07	135
In soluzione naftalica :				
				T = 70
0,5275	0°,24	0,4549	60,50	154,0
0,5300	0 ,24	0,4528	60,22	154,6
1,0443	0 ,48	0,4596	61,12	152,3
2,2458	0 ,99	0,4402	5854	158,7

Küster [2] trovò che le soluzioni di diidronaftalina in naftalina si comportano nel congelare come le miscele isomorfe: tanto che egli per questa ragione e per l' estrema difficoltà riscontrata nel separarle, ritiene essere le due sostanze isomorfe, abbenchè tale fatto non sia stato ancora confermato dallo studio cristallograficq. Gli abbassamenti nel punto di congelamento sono, anche in questo caso, minori di quelli che sarebbero richiesti dalla teoria di van't

(1) Berichte XVI, 728.

(2) Zeitsohrift f. phys. Chemie VIII, 592.

Hoff. Riporto quì alcune delle osservazioni fatte da Küster per le soluzioni meno concentrate di diidronaftalina in naftalina; per rendere più comparabili i suoi risultati con quelli ottenuti da me per altri composti idrogenati, ho scritto accanto agli abbassamenti termometrici osservati da Küster il peso molecolare che si calcola da essi.

Diidronaftalina, $C_{10}H_{10} = 130$.

concentrazione	abbassamento termometro	peso molecolare T = 70
11,37	3°,73	213
18,52	7 ,40	175
31,84	11 ,94	187

A fine di vedere se tale relazione esisteva anche per altri composti idrogenati io ho esteso le mie esperienze al tetraidrodifenile, al tetraidronaftolo aromatico ed al tetraidrocarbazolo, e per tutti questi composti idrogenati si verificò sempre la prevista anomalia.

Il tetraidrodifenile fu preparato secondo Bamberger e Lodter (¹), riducendo con alcool amilico e sodio il difenile. Ho ottenuto un liquido incoloro, che dopo frazionamento bolliva a 247° alla pressione di 754 mm.

Il difenile fu usato come solvente fin ora soltanto da Eykmann (²), il quale sciogliendovi l'anetolo ed il tetracloruro di carbonio ottenne una depressione molecolare uguale a 82. Dal calore latente di fusione di tale idrocarburo si calcola una depressione uguale a 79,4. Per calcolare i pesi molecolari io mi sono attenuto alla costante teorica ponendola in cifra tonda uguale a 80, come si fece per la naftalina. Tale numero è assai prossimo ai valori trovati sperimentalmente da Eykmann.

Il difenile era stato accuratamente purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool e fondeva a 70°,5.

(¹) Berichte XX, 3077.

(²) Zeitschrift f. phys. Chemie IV.

Tetraidrodifenile.

Peso molecolare calcolato per $C_{12}H_{14} = 158$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 80
1,2111	0°,51	0,4210	66,51	190
2,5010	1 ,06	0,4238	66,96	188
3,8820	1 ,66	0,4274	67,52	187
4,3735	1 ,88	0,4298	67,90	186
5,2334	2 ,20	0,4203	66,40	190

α-Tetraidronaftolo aromatico.

L' ho preparato con il metodo di Bamberger [1] riducendo con alcool amilico e con sodio l'α-naftolo, e venne purificato mediante distillazioni in corrente di vapore e successive cristallizzazioni dall'etere di petrolio. Fondeva a 68°,5.

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_{12}O = 148$.

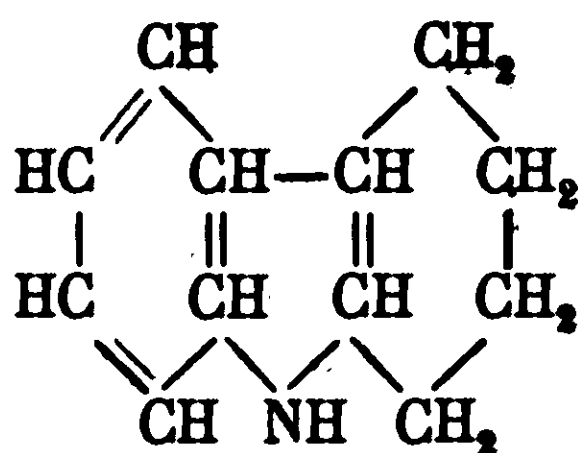
concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
1,0315	0°,45	0,4362	64,55	160
2,2803	1 ,00	0,4385	64,89	160
4,0492	1 ,74	0,4290	63,49	163

Tetraidrocarbazolo.

Di questo corpo era assai interessante a studiarsi il comportamento crioscopico nei vari solventi. Esso fu ora ottenuto in modo semplice da Zanetti in questo Laboratorio riducendo il carbazolo

(1) Berichte XXIII, 215.

con alcool amilico e sodio ed egli ha dimostrato che lo si può considerare come un indolo bisostituito,

```
      CH       CH2
    //  \     /  \
  HC     CH—CH    CH2
   |     ||  ||    |
  HC     CH  CH   CH2
    \\  /  \/  \  /
      CH   NH   CH2
```

Di fatto ha molte proprietà comuni con gli indoli e Zanetti ossidandolo ne ottenne l'acido α-indolcarbonico, effettuando così per la prima volta una importante trasformazione del carbazolo in indolo. Malgrando il suo comportamento indolico esso doveva essere normale in soluzione di naftalina ed anormale in fenantrene. Ciò è infatti quello che si verificò. Il tetraidrocarbazolo sciolto in naftalina fornisce abbassamenti nel punto di congelamento quasi teorici: in fenantrene non produce depressione alcuna, ma ne innalza invece, in modo quasi inapprezzabile, il punto di fusione. Ciò vuol dire, che del tetraidrocarbazolo ne cristallizza col fenantrene all'atto del congelamento all'incirca quella quantità, che è necessaria per produrre un innalzamento nel punto di fusione della soluzione uguale all'abbassamento, che sarebbe da osservarsi, se il corpo seguisse normalmente la teoria di van't Hoff. Così ci avviciniamo ad uno speciale caso, non anco verificato nella crioscopia, ma che è possibile teoricamente: quello cioè di un corpo il cui punto di fusione rimane lo stesso dopo l'aggiunta e la soluzione di esso di un altro corpo determinato.

Il tetraidrocarbazolo, che venne messo a mia disposizione dal Dott. Zanetti fondeva a 120° circa.

Peso molecolare calcolato per $C_{12}H_{13}N = 171$.

In soluziono naftalica :

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
0,8233	0°,345	0,4202	71,85	169,5
1,7930	0 ,720	0,4015	68 ,65	174
2,5802	1 ,01	0,3910	66,86	178

In fenantrene:

concentrazione	innalzamento del punto di fusione del fenantrene
1,0294	0°,03
1,8730	0 ,06

Nell'ultimo lavoro pubblicato con Ferratini abbiamo fatto rilevare il comportamento crioscopico opposto, riscontratosi tra carbazolo e difenilammina sciolti in fenantrene, abbenchè questi due corpi non differiscano, che per due atomi di idrogeno. Però in questo caso l'idrogeno in più, che vi ha nella difenilammina basta a darle una costituzione affatto diversa, che non la rende più comparabile con il carbazolo e conseguentemente con il fenantrene. Tuttavia ho voluto dimostrare mediante una misura ancor più diretta, che tra carbazolo e difenilammina non vi è tendenza a formare soluzione solida.

Soluzione di carbazolo in difenilammina.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare
0,9605	0°,57	0,5935	99,12

Il valore della depressione molecolare della difenilammina trovato con questa determinazione concorda con quello teorico, che si deduce dalla formola di van't Hoff.

Eykmann [1] con parecchie altre sostanze ottenne invece una depressione alquanto minore e crede, che il divario sia da attribuirsi ad una non esatta determinazione del calore latente di fusione della difenilammina. Ad ogni modo è così provato che il carbazolo sciolto in difenilammina ha comportamento crioscopico normale.

Dalle considerazioni fatte ora pel carbazolo e da tutti gli altri risultati delle mie esperienze si può asserire, che la formazione di

(1) Zeitschrift f. phys. Chemie III, 203.

soluzione solida tra due corpi non è per nulla influenzata dalla funzione chimica di essi. Prima dell'apparire della teoria di van't Hoff sulle soluzioni solide per spiegare il comportamento crioscopico anormale del pirrolo in benzolo, si poteva credere ch' esso fosse cagionato dall'immino, attribuendo a questo gruppo proprietà simili a quelle dell' ossidrile. Questa supposizione sembrava convalidata dal fatto, che l' *n*-metilpirrolo in soluzione benzolica seguiva la legge generale. Ora tale spiegazione non ha più fondamento: anche l'indolo ed il carbazolo pure contenenti l' immino, danno tuttavia abbassamenti normali del punto di congelamento del benzolo il primo, del benzolo e della naftalina il secondo: non seguono più la teoria solo quando il solvente ha costituzione simile alla loro. D' altra parte se la funzione chimica influisse sul comportamento crioscopico delle sostanze, il pirrolo, che pel suo modo di reagire assomiglia assai più al fenolo, che non al benzolo, dovrebbe anche in quel solvente a maggior ragione produrre abbassamenti minori dei teorici. L' esperienza ha invece provato, che le soluzioni di pirrolo in fenolo danno depressioni molecolari, che si accostano assai a quelle richieste dalla teoria.

Soluzioni di pirrolo in fenolo.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 72
1,0396	1^0,050	0,1010	67,67	71,2
2,2619	2 ,275	0,1006	67,00	72,0

Peso molecolare calcolato per $C_4H_5N = 67$.

Per converso non vi è nessuna analogia di comportamento chimico tra indolo e naftalina, piperidina, pirrolina e benzolo, carbazolo e fenantrene.

Invece parmi, che almeno per i composti ciclici si possa dire con molta probabilità di non andare errati che la formazione di soluzioni solide tra i corpi è indotta sopratutto dalla somiglianza di forma delle loro molecole. Questa sussiste infatti nei casi tipici finora considerati e si rileva in modo evidente comparando la formola del benzolo con quelle della piridina, del pirrolo e del tiofene;

quella della naftalina con quelle della chinolina, dell'indolo e dell'indene; quella del fenantrene con quelle dell'acridina, del carbazolo e dell'antracene. Si vede poi, che l'idrogeno addizionato, finchè non distrugge la costituzione ciclica dei corpi, conserva loro il comportamento crioscopico anormale, come si verificò per la pirrolina e piperidina in benzolo, per la tetraidrochinolina e diidronaftalina in naftalina, pel tetraidrocarbazolo in fenantrene, pel tetraidrodifenile in difenile.

È quindi probabile, che per l'avvenire si possa dall'esame del comportamento crioscopico di un composto organico in differenti solventi, trarre notevoli e sicuri indizi per determinarne la sua costituzione, quando questa fosse ignota. Perchè però lo studio dei punti di congelamento delle soluzioni possa essere volto a questo nuovissimo intento, il che costituirebbe un notevole progresso della crioscopia, è necessario adunare ancora molto materiale sperimentale. Bisognerà cioè impiegare come solventi il maggior numero di corpi organici, che possono servire come tali, studiare le condizioni più opportune pel loro impiego, determinarne l'abbassamento molecolare ed estendere al maggior numero di essi le esperienze, ch'io ho finora limitate al benzolo, alla naftalina, al fenantrene ed al difenile. A conseguire tale intento non mancano certo difficoltà: non è sempre facile infatti ottenere quantità rilevanti di corpi organici in quello stato di purezza, che è indispensabile perchè essi possano venir impiegati come solventi: taluni poi pel loro punto di fusione troppo elevato, o per alterazioni cui possono andare soggetti nella fusione, riescono o di impiego scomodo e difficile od anche addirittura inadatti.

Tuttavia le esperienze fatte finora permettono già di portare per via crioscopica un contributo di qualche valore alla ricerca della struttura della nicotina.

La costituzione di questa base non è ancora sicura. Per un certo tempo fu ammesso dalla generalità dei chimici che essa potesse riguardarsi come un esaidrodipiridile.

Recentemente però Pinner ([1]) e Fritz Blau ([2]) sembrano avere dimostrato, che la nicotina non può essere un dipiridile idrogenato

([1]) Berichte XXVI, 292; XXVI, 765.
([2]) „ XXVI, 628.

e che invece essa deve contenere un metile attaccato all'azoto. Ora lo studio del comportamento crioscopico della nicotina, può anche esso decidere se sia o meno da ritenersi probabile per questo alcaloide la formola dipiridilica. In fatti, tra i dipiridili ed il difenile passa la stessa relazione di costituzione; che sussiste tra piridina ed il benzolo. Era quindi da prevedersi che i dipiridili avrebbero formato soluzione solida col difenile e per conseguenza avrebbero fornito in questo solvente depressioni anormali.

Ho constatato nel modo più evidente il fenomeno con il γ-dipiridile, che è il più accessibile, abbenchè anche per questo composto il metodo di preparazione dato da Weidel e Russo (1) sia molto lungo e fornisca rendimenti assai piccoli. D'altra parte la costanza dell'anomalia nel comportamento crioscopico in naftalina di corpi isomeri di posizione come la chinolina e l'isochinolina, l'α- e β-naftilammina, l'α- e β-naftolo, il fenantrene e l'antracene, autorizzano a credere, che tutti i diversi dipiridili sciolti in difenile daranno abbassamenti anormali.

γ-Dipiridile.

Fu preparato col metodo di Weidel e Russo partendo da 50 gr. di piridina. Venne purificato prima per cristallizzazione da etere petrolico e poi ottenuto perfettamente anidro distillandolo in corrente di idrogeno. Fondeva a 114°.

Peso molecolare calcolato $C_{10}H_8N = 156$.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T=49	peso molecolare T=53
In soluzione benzolica :					
0,9794	0°,315	0,3216	50,16	152	164
In soluzione di naftalina :				T = 70	
1,0019	0°,46	0,4591	71,61	153	
1,9823	0 ,90	0,4542	70,85	154	

(1) Monatshefte für Chemie, III, 850.

In soluzione di difenile:

				T = 80
0,8720	0°,14	0,1605	25,03	498
2,4140	0 ,34	0,1408	21,96	568
3,4920	0 ,43	0,1231	19,20	649
5,330	0 ,56	0,1050	16,38	761

Resta quindi dimostrato che il γ-dipiridile forma soluzione solida con il difenile. Lo stesso fenomeno si dovrebbe avere con la nicotina qualora questa base fosse realmente un dipiridile idrogenato. Vedemmo di fatti, in tutti i casi ch'io ho esaminati che l'idrogeno addizionato, finchè non distrugge la costituzione ciclica dei corpi, non toglie loro la proprietà di formare soluzioni solide con un determinato solvente.

Nicotina.

La base frazionata in corrente di idrogeno bolliva a 243-244° alla pressione di 750 mm. In causa della facilità, che ha la base di assorbire acqua le determinazioni del punto di congelamento furono eseguite adoperando l'ultimo apparecchio proposto per tale scopo da Beckmann [1] e facendo passare in esso durante l'esperienza una corrente di idrogeno secco.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 80
0,7730	0°,375	0,4851	78,58	164,9
2,1040	1 ,04	0,4942	80,06	161,8
4,9064	2 ,41	0,4909	79,52	162,8

Peso molecolare calcolato per $C_{10}N_2H_{16}$ = 162.

È certo quindi, che la nicotina non forma col difenile in grado sensibile soluzione solida e quindi non può avere una formola di costituzione dipiridilica, la quale la porrebbe in relazione col dife-

(1) Zeitschrift für phys. Chemie, VII, 328.

nile. Il suo comportamento crioscopico ha confermato quindi le vedute espresse recentemente intorno alla costituzione di questo alcaloide.

Nel campo di indagini trattate in questi lavori la parte meno chiara e completa è ancora quella, che riguarda il comportamento crioscopico dei corpi che derivano per sostituzione di atomi o di radicali, agli atomi di idrogeno degli idrocarburi aromatici e dei corpi finora considerati, che hanno un comportamento anormale. Semora, che l' introduzione di radicali alcoolici tolga a molte sostanze l'anomalia che esse primitivamente presentavano sciolte in un dato solvente. Però lo scatolo e il dimetilindolo sciolti in naftalina si conservano anormali e fors'anche lo stesso metilchetolo è debolmente anormale nel medesimo solvente.

Riguardo a tale questione quello che i fatti finora studiati permettono di affermare con una certa probabilità si è che in genere nei composti ciclici, i radicali sostituenti tolgono molto spesso ai composti primitivi il loro comportamento anormale. Questo si verifica segnatamente per i radicali alcoolici, perchè invece l'ossidrile nel fenolo e nei naftoli lo mantiene e così pure in minor grado fa l'amidogeno ed in certi casi gli alogeni.

I radicali sostituenti determinano un comportamento che è molto più difficile a stabilirsi di quello dell'idrogeno addizionato e finora non è possibile determinare in qual modo i diversi radicali influiscano sulla formazione di soluzione solida. Per risolvere la questione sarà necessario accumulare un ricco materiale sperimentale tanto più che le esperienze finora eseguite si riferiscono soltanto a composti ciclici. Però vi è un accenno, che anche nella serie grassa l'analogia di costituzione dei corpi sciolti reciprocamente dia luogo a simili anomalie nel comportamento crioscopico, perchè Eykmann [1] trovò che l'aldossima fornisce in acetossima una depressione uguale a 46,5 invece di 55 e che l'uretilano dà pure in uretano una depressione alquanto minore della teoria.

Speciale considerazione merita il comportamento del fenolo. Nessuno dei chimici, che si occuparono di spiegare le deviazioni dalle

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, IV, 509.

leggi delle soluzioni diluite, pensò finora di attribuire l'irregolarità del fenolo alla sua contemporanea cristallizzazione con il benzolo. Invece tutti ritengono la causa unica della deviazione essere quella stessa che produce le depressioni anormali degli acidi, degli alcoli e delle ossime, cioè la tendenza delle combinazioni idrossilate a formare molecole complesse. Di fatto i valori dei pesi molecolari ottenuti per il fenolo col punto di congelamento crescono rapidamente con le concentrazioni della soluzione. Bisogna però notare, che mentre per gli alcooli e per l'ossima dell'acetofenone a concentrazioni assai diluite si raggiungono quasi i valori teorici dei pesi molecolari, pel fenolo anche ad estrema diluizione si resta sempre lontani dal valore teorico. Di più quando ebbi studiato il comportamento crioscopico dei due naftoli sciolti in naftalina pei quali è indubbia la formazione di soluzione solida fui tratto, per ragioni di analogia, ad ammettere, che anche il fenolo doveva fino ad un certo punto cristallizzare col benzolo. Credo ora di avere dimostrato nel modo seguente, che effettivamente pel fenolo è lo accoppiamento di ambedue le cause citate, che induce in benzolo il suo allontanarsi dalle leggi delle soluzioni diluite.

È noto, che Beckmann determinando il peso molecolare degli acidi e delle ossime con il metodo ebulliometrico arrivò per questi composti ai medesimi valori ottenuti col metodo del punto di congelamento in soluzione benzolica. Anche alla temperatura di circa 80° si mostra quindi la tendenza degli acidi a formare molecole doppie: e solo a grande diluizione queste sono in parte dissociate.

Io ho pregato il Dott. Baroni, il quale appunto eseguiva in questo Laboratorio per la sua tesi di laurea delle determinazioni di pesi molecolari col metodo ebulliometrico, di sperimentare con tale metodo il fenolo e la resorcina sciolti in benzolo.

Ecco i numeri che egli mi comunicò:

Fenolo $C_6H_5 . OH = 94$.

concentrazione	Innalzamento termometrico osservato	innalzamento termometrico corretto	peso molecolare trovato costante=26,7	peso molecolare corretto
1,437	0°,352	0°,356	108,9	107,7
2,554	0 ,632	0 ,622	107,8	109,6
4,709	1 ,141	1 ,119	110,1	112,3

Resorcina $C_6H_4(OH)_2 = 110$.

1,255	0°,222	0°,270	150,9	124,1
2,575	0 ,450	0 ,517	152,7	132,9
3,848	0 ,542	0 ,642	189,5	160,0

Si vede, che mentre il valore del peso molecolare dedotto pal fenolo alla concentrazione del 0,337 p. °/₀ col punto di congelamento, è ancora uguale a 144 [1] col metodo del punto di ebollizione a concentrazioni più elevate si ottengono valori molto più vicini ai teorici, tanto che si può credere, che questi verranno quasi raggiunti sperimentando sopra soluzioni assai più diluite. Si potrebbe attribuire questa differenza tra i risultati ottenuti col metodo crioscopico e quello ebulliometrico ad una maggiore potenza dissociante acquistata dal medesimo solvente alla sua temperatura di ebollizione: siccome però per gli acidi e per le ossime ciò non si osserva, così io ritengo assai più prossimo al vero ammettere, che il fenolo in soluzione benzolica sfugga alle leggi che regolano il congelamento delle soluzioni per due cause riunite, e cioè prima per formazione di soluzione solida col solvente ed in secondo luogo per la sua tendenza, comune a quasi tutti i corpi ad ossidrile, a formare molecole complesse. Col metodo ebulliometrico la prima causa disturbatrice viene eliminata epperò i pesi molecolari, che si deducono pel fenolo sono più prossimi ai teorici. La resorcina tende essa pure a formare molecole complesse. Non è possibile determinarne il peso molecolare col metodo del punto di congelamento in causa della sua minima solubilità in benzolo. Sciolta in naftalina essa fornisce pesi molecolari, che si discostano dai teorici di quasi altrettante unità quanto quelli ottenuti in benzolo con il metodo ebulliometrico e che accennano a crescere rapidamente con l'aumentare della concentrazione :

Soluzioni di resorcina in naftalina.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
1,410	0°,75	0,532	58,52	131
2,021	1 ,02	0,5042	55,46	138,7

[1] Zeitschrift für phys. Chemie II, 728.

È bene ricordare quì, che parecchi altri fenoli quali l'acido picrico, i due naftoli, il tribromofenolo, il timolo ed altri ancora sciolti in benzolo seguono le leggi delle soluzioni diluite.

Con altri derivati monosostituiti del benzolo ho ottenuto, in soluzione benzolica, i seguenti numeri:

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T=49	peso molecolare T=53
		Clorobenzolo, $C_6H_5Cl = 112,5$.			
0,7201	0°,325	0,4513	50,77	108,5	117,4
2,2100	0 ,980	0,4434	49,88	110,5	119,5
		Benzonitrile, $C_6H_5CN = 103$.			
1,284	0°,640	0,4984	51,33	98,3	106
2,6380	1 ,270	0,4829	49,73	102,0	110
		Bromobenzolo, $C_6H_5Br = 157$.			
1,3280	0°,46	0,3460	54,32	141,5	151
3,0543	1 ,04	0,3401	53,39	144,0	155

Vedesi, che tanto il cloro quanto il cianobenzolo non producono la depressione molecolare teorica 53, ma una depressione leggermente più piccola. La differenza è però così lieve, che non si può con certezza asserire avvenga anche quì sensibilmente formazione di soluzione solida. Se si osserva però che il bromobenzolo produce una depressione anche leggermente più grande della calcolata, è probabile, che i due primi composti non siano in quelle condizioni teoriche necessarie perchè si possa verificare la depressione richiesta dalla formola di van't Hoff. Devesi quì ricordare che anche il *p*-bromofenolo sciolto in fenolo non è perfettamente normale [1].

Dalle esperienze di廷Paternò si sa, che l'anilina fornisce una depressione uguale a 46, che coincide quindi ad un dipresso con quella prodotta dalla piridina. È perciò assai probabile, che anche questa

(1) Eykmann, l. c.

base cristallizzi in parte col benzolo. Queste relazioni si ripetono in modo più evidente nella serie naftalica per la β-cloronaftalina e le due naftilammine.

β-Cloronaftalina.

L'ho preparata distillando il β-naftolo con il pentacloruro di fosforo (Rimarcuko, Beri. Berichte IX, 663) e purificata mediante distillazione in corrente di vapore acqueo e successive cristallizzazioni dall'acqua. Fondeva a 56°.

Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_7Cl$ = 162,5.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 70
0,5812	0°,22	0,3784	61,47	184,9
1,2502	0 ,475	0,3799	61,73	184,3
2,3827	0 ,90	0,3777	61,37	185,3
3,2151	1 ,20	0,3732	60,54	187,5

α-Naftilammina.

Punto di fusione 50°. Peso molecolare calcolato per $C_{10}H_9N$=143.

1,0091	0°,46	0,4558	65,1794	153
2,4968	1 ,105	0,4425	63,2775	158
4,0484	1 ,76	0,4347	62,1621	161
5,7873	2 ,51	0,4337	62,0191	161
10,7600	4 ,40	0,4090	57,48	164

β-Naftilammina.

Punto di fusione 111°. Peso molecolare = 143.

0,8432	0°,19	0,2254	31,23	310
1,8814	0 ,405	0,2140	30,60	325
3,4908	0 ,730	0,2091	29,90	334

α-Nitronaftalina.

Punto di fusione 61°. Peso molec. calcolato per $C_{10}H_7NO_2$=173.

0,9176	0°,37	0,4032	69,75	173,5
2,1120	0 ,85	0,4024	69,61	174,0

Volevo altresì verificare il comportamento del γ-difenolo in difenile, ma questo composto non si scioglie. Non ho potuto fare in questo solvente che due esperienze con la benzidina, ed ho trovato che essa pure fornisce pesi molecolari leggermente anormali.

Benzidina.

Punto di fusione 124°. Peso molec. calcolato per $C_{12}H_{12}N_2$=184.
Solvente : difenile.

concentrazione	abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	depressione molecolare	peso molecolare T = 80
1,404	0°,60	0,4266	78,49	188
2,818	1 ,15	0,4080	75.07	196

Le numerose anomalie, che ho potuto realizzare sperimentando il comportamento crioscopico dei vari corpi in solventi analoghi ad essi per costituzione chimica, si esplicano però in una misura molto diversa. Abbiamo visto dei corpi, che innalzano addirittura il punto di congelamento del solvente : altri, che quasi non l' innalzano nè l'abbassano, talchè i pesi molecolari, chi si dedurrebbero per tali sostanze sarebbero uguali all'infinito. Il γ-dipiridile sciolto in difenile conduce a pesi molecolari, che superano il triplo dei teoretici : la β-naftilammina a pesi, che oltrepassano il doppio dei normali e così man mano discendendo arriviamo a composti nei quali le differenze dai pesi molecolari teorici si riducono a poche unità. Ora esaminando quali sono le sostanze, che emergono per queste spiccate anomalie, si rileva, che vi ha un altro fattore il quale probabilmente influisce in modo notevole determinando una concentrazione più o meno elevata della soluzione solida, che si separa con il solvente.

Dalla teoria di van't Hoff si deduce, che il maggiore o minore innalzamento, che avviene nel punto di fusione di un solvente in contatto con soluzione solida, dipende dalla maggiore o minore concentrazione di questa. Se quindi aumenta la quantità di sostanza disciolta, che cristallizza col solvente, la depressione, che sarebbe

da ottenersi nel punto di congelamento dol medesimo va man mano diminuendo e può anche diventare nulla o negativa. Ora il punto di fusione elevato delle sostanze disciolte sembra contribuisca notevolmente ad aumentare il tenore della soluzione solida separantesi. Di fatto Küster (1) dallo studio del congelamento di miscele isomorfe riconobbe, che assai di rado le miscele isomorfe solidificano in modo completameute omogeneo, per modo che la parte solida abbia la stessa composizione di quella, che rimane liquida, ma che il più delle volte nelle prime separazioni di cristalli prevale la sostanza con punto di fusione più elevato. Questa circostanza ci spiega il perchè la β-naftilammina sia notevolmente più anormale, che non l'α-, che il β-naftolo innanzi il punto di fusione della naftalina mentre l'altro isomero lo abbassa. La β-naftilammina ed il β-naftolo fondono rispettivamente a 110 e 120°, mentre i composti isomeri rispettivamente a 76 e 94°.

L'isochinolina dà pesi molecolari anche più elevati, che non la chinolina; essa però congela a + 18°, mentre la seconda base soltanto molto al disotto di 0°. Lo scatolo, che fonde a 95° è contro la regola più comune, trattandosi di un derivato alchilato, nettamente anormale; mentre il metilchetolo, che fonde assai più basso sembra seguire quasi perfettamente la legge di Raoult. Il dimetilindolo ad onta dei due radicali alcoolici devia ancora leggermente dalla teoria : ma anch' esso fonde a 104-105° cioè a temperatura più elevata della naftalina.

Parimenti sembrami, che l'elevato punto di fusione del carbazolo, ldell'antracene del γ-dipiridile, contribuiscano a rendere più spiccata ' anomalia che presentano queste sostanze rispetto alla legge di Raoult, quando vengono sciolte in solventi, che presentano con essi una stretta analogia di costituzione.

Le eccezioni alla legge di Raoult delle quali mi sono finora occupato si collegano evidentemente con l'isomorfismo. Nel senso più vasto e come è definito da Nernst l'isomorfismo è quella proprietà, che hanno i corpi di formare allo stato solido, miscele cristalline omogenee. Secondo Nernst ogni sostanza solida può sciogliere almeno

(1) L. c.

traccio di qualunque altra sostanza per formare con essa una soluzione solida estremamente diluita: il grado di miscibilità cresce con l'analogia chimica, per modo che la capacità di formare cristalli misti entro limiti vasti od in ogni rapporto non si trova che in sostanze di costituzione chimica completamente corrispondente.

Il metodo crioscopico permette di scoprire e di misurare questa importante proprietà dei corpi, anche in quei casi in cui altrimenti sarebbe assai difficile riscontrarla. È quindi probabile che tra quelle sostanze le quali più si allontano dalle leggi del congelamento delle soluzioni, si possano trovare anche delle relazioni cristallografiche con il solvente. Per verificare questo fatto il Prof. Ciamician invitò il Prof. Negri a studiare cristallograficamente l'antracene ed il carbazolo rispetto al fenantrene, l'α- ed il β-naftolo rispetto alla naftalina. Le previsioni furono in gran parte verificate; poichè dall'esteso studio dei cristalli di queste sostanze fatto dal Prof. Negri, ch'egli ebbe la bontà di inviarmi e ch'io riporto integralmente, risultò che sonvi realmente relazioni cristallografiche molto intime tra fenantrene ed antracene (1) e che l'α- e il β-naftolo sono isomorfi con la naftalina.

Antracene (2).

I cristalli ottenuti dall'alcool sono laminari, esili, incolori, trasparenti e dotati di bellissima fluorescenza.

(1) La difficoltà di ottenere cristalli bene misurati di fenantrene non ha permesso al Prof. Negri malgrado la nota abilità di stabilire se fra questi corpi esiste un isomorfismo cristallografico completo, come pure le ancor maggiori difficoltà di ottenere cristalli di carbazolo impedirono finora di constatare le relazioni cristallografiche che esso senza dubbio presenterà col fenantrene e l'antracene.

(2) Le prime osservazioni cristallografiche sopra l'antracene si devono a Koksoharoff, il quale trovò: sistema monoclino; comb.: oP,∞P, + P, + 2P∞; $a:b:c = 1,422:1:1,878$ (Vedi Jahresbericbt ueber die Fortschritte der Chemie, 1867, pag. 601).

Il Rammelsberg nella sua opera " Handbuch der Kryst. ecc. " a pag. 188 riporta dal Groth (Physicalische Kryst., 480) per l'antracene le seguenti costanti: $a:b:c = 1,1796:1:0,9558$: $\beta = 80^\circ,13'$, senza far menzione di sorta dello studio del Kokscharoff. Devo notare poi che gli angoli calcolati, riportati dal Rammelsberg, salvo uno, sono tutti errati.

Due soli cristalli si prestano all'esame goniometrico, i cui risultati sono :

Sistema cristallino : monoclino.

Forme osservate : (001) , (110) , ($\bar{1}$01).

Fig. 1.

Dagli angoli misurati :

$$110 : \bar{1}10 = 80^0,57' \, {}^1/_2$$
$$110 : 001 = 68 \, ,32$$
$$001 : \bar{1}01 = 77 \, ,13$$

Si calcolano le seguenti costanti :

$$a : b : c = 1,4186 : 1 : 1.8886$$
$$\beta = 55^0,41'.$$

Il piano degli assi ottici è parallelo a (010). Attraverso (001) esce un asse ottico ; dispersione inclinata.

Fenantrene.

Da soluzioni alcooliche molto diluite ottenni cristalli sotto forma di lamine esilissime, che si prestano bene allo studio microcristallografico. Ogni tentativo, anche con altri solventi, quali il benzolo, il solfuro di carbonio e l' etere, per ottenere cristalli, che fossero atti ad uno studio goniometrico completo, andò fallito.

Le lamine sono incolore, trasparenti, di dimensioni talvolta, che superano qualche centimetro nel senso della maggior estensione. Sono limitate generalmente da spigoli decisi e netti, i cui angoli piani si misurano con attendibilità assai soddisfacente.

Le lamine complete, limitate cioè tutto all' intorno da spigoli cristallografici, si presentano spesso asimmetriche, (fig. 2), qualora

Il Groth in fine nella Physikalische Krystallographie 1885, pag. 513 sotto il titolo di " osservazioni inedite ", dà per l' antraceno il rapporto parametrico fondamentale $a : b : c = 1,422 : 1 : 1,878$, preciso a quello, dato dal Kokscharoff. In cotesto cenno del Groth non v'è alcun dato goniometrico.

Non avendo potuto rintracciare nelle sopra citate pubblicazioni alcun dato goniometrico, ma soltanto dati teorici, ho creduto opportuno di sottoporre a nuovo studio i cristalli di antraceoe.

si badi semplicemente alla lunghezza relativa degli spigoli, però all' ortoscopio mostrano sia a luce bianca, che rossa i piani di massima estinzione paralleli alle bisettrici dei loro angoli piani.

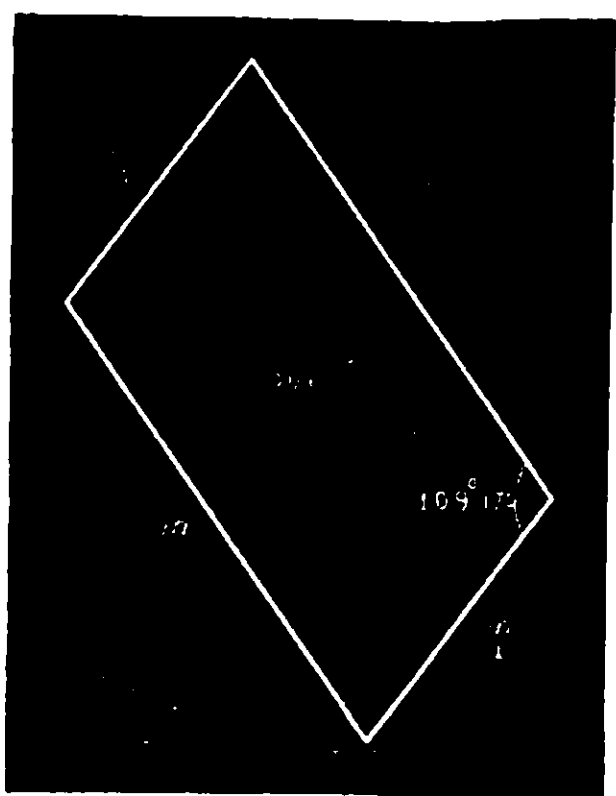



Fig. 2.

In alcune lamine oltre agli spigoli [*m*] si riscontrano due altri [*b*] fra loro paralleli e paralleli alla bisettrice dell'angolo piano [*m*] : [m_3].

All' ortoscopio tanto a luce bianca, che rossa, queste lamine mostrano un piano di massima estinzione parallelo alla spigolo [*b*].

Attraverso tutte le lamine poi, osservate al conoscopio, esce un asse ottico.

Il piano degli assi ottici è normale alla lamina e biseca l'angolo piano [*m* : *m*], riescendo perpendicolare allo spigolo [*b*]. Notasi inoltre nella figura d'interferenza dispersione inclinata.

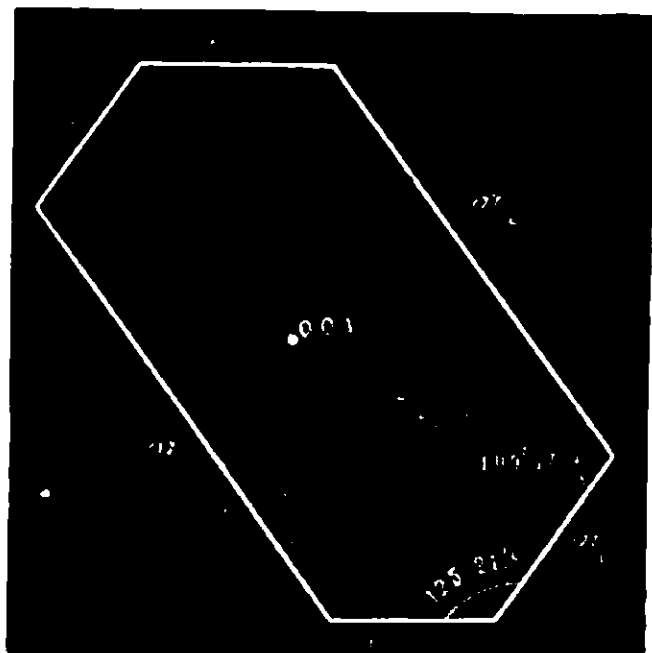



Fig. 3.

Dai valori angolari, dalla posizione dei piani di massima estinzione e da quella del piano degli assi ottici, e dalla dispersione le lamine si rivelano appartenenti al sistema monoclino.

Ritenendo la faccia, secondo cui i cristalli sono laminari, per (001) e gli spigoli [*m*] e [*b*] appartenenti rispettivamente alle zone [110 : 001] e [100 : 001], si hanno i seguenti risultati :

Angoli	Misurati medie	limiti	n
[001 : 110] : [001 : $\bar{1}$10]	109°,21′	109°,00′—109°,52′	12
[001 : 110] : [100 : 001]	125 ,28	125 ,20 —125 ,45	4

dai quali, come media definitiva, si ha :

$$[001 : 110] : [001 : \bar{1}10] = 109°,17' .$$

Dall'ultimo angolo si calcola :

$$a : b = 1,4093 : 1$$

Sono degne di nota le relazioni cristallografiche che esistono fra l' antracene e il fenantrene. I cristalli dell' uno e dell' altro sono monoclini, laminari secondo (001), limitati da spigoli, formanti angoli pressochè uguali. Infatti dalle costanti di sopra date per l'antracene si calcola: $[001:110]:[001:\bar{1}10] = 109°,38'$, che differisce appena di $^1/_8$ di grado dal corrispondente valore trovato nei cristalli del fenantrene, conseguentemente risultano quasi identici i parametri fondamentali, che si riferiscono agli assi x ed y:

antracene	$a:b = 1,419:1$
fenantrene	$a:b = 1,409:1$

È identica altresì in ambedue la posizione degli assi ottici con dispersione inclinata. Altre analogie cristallografiche, che forse potrebbero esistere fra l'antracene ed il fenantrene e che non possono esser rilevate dall' esame microscopico, potranno scoprirsi in seguito quando dal fenantrene si otterranno cristalli capaci di uno studio goniometrico completo.

Naftalina.

Fu studiata cristallograficamente per la prima volta dal Groth [1], il quale giunse ai seguenti risultati:
Sistema cristallino: monoclino.

$$a:b:c = 1,3951:1:1,4278$$
$$\beta = 56°,31'$$

Forme trovate: (001), (110), ($\bar{2}01$).
Angoli osservati:

$$110:\bar{1}10 = 81°,22'$$
$$110:001 = 68,55$$
$$001:\bar{2}01 = 94,20$$
$$\bar{1}10:\bar{2}01 = 55,18$$

[1] C. F. Rammelsberg, Handbuch der Kryst. Physik. Chemie, Vol. II, p. 690.

Sfaldatura (001) perfetta. Piano degli assi ottici [010]. Attraverso (001) visibile un asse ottico (1).

Avendo fatta ricristallizzare più volte dall' alcool la naftalina, ottenni, talvolta cristalli notevoli sia per lo sviluppo che l' abito loro, differente dal solito laminare. Avendovi notato inoltre una forma, non data dal Groth, li sottoposi a nuove misurazioni. I risultati delle mie osservazioni sono:

Sistema cristallino: monoclino.

$$a : b : c = 1,3777 : 1 : 1,4364$$
$$\beta = 57^{0},11'$$

Forme osservate: (001), ($\bar{2}$01), (110), (11$\bar{1}$).

Angoli	Misurati		Calcolati	n
	Limiti	Medie		
110 : 001	68°,41'— 69°,29'	69°,15'	*	15
001 : $\bar{2}$01	94 ,07 — 94 ,22	94 ,15	*	6
110 : $\bar{2}$01	54 ,40 — 55 ,10	54 ,58	*	6
110 : $\bar{1}$10	81 ,10 — 81 ,50	81 ,32	81°,38'	4
110 : 11$\bar{1}$	36 ,22 — 37 ,17	36 ,46	37 ,00	4
$\bar{2}$01 : $\bar{1}$11		57 ,20	57 ,12	1

Fra questi valori ed i corrispondenti del Groth vi esiste sufficiente accordo.

Anche io constatai sfaldatura (001) perfetta, piano degli assi ottici (010) e attraverso (001) l'uscita di un asse ottico.

α-Naftolo.

I cristalli dell'α-naftolo vengono riferiti dal Lehmann (2) al monoclino con la combinazione: base, ortopinacoide, prisma. Il Leh-

(1) Vedi P. Groth, Physikalische Krystallographie, pag. 513.

(2) Zeitschrift für kryst. und Min. Voi. VI, pag, 587.

mann ne dà inoltre una breve descrizione, senza però fornirla di alcun dato numerico.

Nella letteratura, che è a mia disposizione, e che potei consultare non si fa più menzione dell'α-naftolo dal punto di vista cristallografico, sicchè mi parve necessario di riprenderne lo studio.

Dall' alcool nella maggior parte dei casi si ottengono lamine incolore, trasparenti, estremamente sottili, generalmente rettangolari, le quali danno costantemente all'ortoscopio estinzione retta.

Questi cristalli, considerando la faccia secondo cui sono laminari per 001, vengono limitati inoltre da facce strettissime appartenenti rispettivamente alle zone [010] e [100].

Qualche rara volta si riscontrano delle lamine con spigoli, che formano con [100 : 001] angoli piani, oscillanti fra 106 e 111°.

Gli spigoli anzidetti, affine di mettere in evidenza l'isomorfismo fra l'α-naftolo e la naftalina, vengono riferiti alla zona [120 : 001].

In seguito a numerose ricerche mi è stato dato inoltre di rintracciare 3 cristalli in cui le facce della zona [010], convenientemente estese, si prestarono a misure goniometriche: risultati di tali misure, come si vede quì appresso, sono oltre modo interessanti perchè provano all'evidenza l'isomorfismo fra i cristalli dell'α-naftolo e quelli della naftalina:

	α-naftolo			naftalina	
angoli	limiti	medie	n	Negri	Groth
001 : $\bar{2}01$	92°,24'—92°,37'	92°,31'	4	94°,15'	94°,20'
001 : $\bar{1}01$	62 ,51 —64 ,17	63 ,11	8	63 ,36	62 ,59 (1)
$\bar{1}01$: $\bar{2}01$		29 ,42	1	30 ,39	31 ,21
[100 : 001] : [120 : 001] (2)	106-111°	108°,02	6	109°,57	109°,18

Al conoscopio attraverso 001 si scorgono tutti e due gli assi ottici: il piano degli assi ottici, è quì pure parallelo a (010).

β-*Naftolo.*

Anche fra i cristalli del β-naftolo e quelli della naftalina e conseguentemente dell'α-naftolo esiste isomorfismo.

(1) Questo ed i seguenti angoli sono stati calcolati in funzione delle costanti del Groth.

(2) Misurati al microscopio.

Il β-naftolo fu descritto per la prima volta dal Groth (Annalen der Chemie 152, 285).

Sistema cristallino : monoclino.

$$a : b : c = 1{,}3688 : 1 : 2$$
$$\beta = 60^0{,}08'$$

Th. Liweh (Zeitschrift für Kryst. u. Min. Voi. XI, pag. 249) ne rifà lo studio cristallografico e giunge ai seguenti risultati :

$$a : b : c = 1{,}3726 : 1 : 2 \quad , \quad \beta = 59^0{,}54'$$
$$110 : \bar{1}10 = 80^0{,}12' \quad ; \quad 110 : 001 = 71^0{,}09'$$

" I cristalli sono laminati secondo (001). Oltre all'ultima forma ed al prisma, i cristalli mostrano una forma di simbolo $\bar{k}ol$, la quale ha facce ineguali, arrotondate ed appannate, cosicchè non si può determinarne il simbolo; forma con 001 angoli, che oscillano fra 60-70^0. Attraverso 001 è visibile un asse ottico. Il piano degli assi ottici è 010 ".

Fra i cristalli della naftalina e quelli del β-naftolo dunque oltre l'identità del sistema, dell'abito cristallino, della posizione del piano degli assi ottici, e la circostanza che nei cristalli di ambidue esce un asse ottico attraverso la (001), esistono ancora le seguenti analogie cristallografiche :

	naftalina		β-naftolo	
	Groth	Negri	Liweh	Groth
$a : b$	1,3951 : 1	1,3777 : 1	1,3726 : 1	1,3688 : 1
β	56^0,31'	57^0,11'	59^0,54'	60^0,08'
110 : 001	68 ,55	69 ,15	71 ,09	71 ,17
110 : $\bar{1}$10	81 ,22	81 ,32	80 ,12	80 ,13
001 : 1$\bar{0}$1	62 ,59 (calc.)	63 ,36 (calc.)	65 app. (1)	—

Le esperienze finora fatte dimostrano che la formazione di soluzioni solide è intimamente collegata con la costituzione chimica

(1) Media dei due limiti dati dal Liweh.

dei corpi, che fungono rispettivamente da sostanza disciolta e da solvente. In che modo l'analogia di costituzione rifluisca più specialmente sul fenomeno per ora non è possibile indicare. L'influenza della funzione chimica è, come si è visto, da escludersi. Molto più probabile apparisce invece, che la forma della molecola sia il fattore più importante. Per decidere in qual modo e in qual senso questo effetto della forma della molecola sia da intendersi sono necessarie altre esperienze da estendersi a corpi omologhi appartenenti alla stessa serie, a corpi che differiscono tra di loro per uno o più doppi legami ed infine a sostanze isomere e massime ai casi di isomeria ottica e geometrica.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Univrsità, luglio 1893.

Ossidazione e costituzione dell'acido erucico;

di M. FILETI e G. PONZIO.

(*Giunta il 1 agosto 1893*).

In una nota preliminare che pubblicammo nel Journal f. prakt. Chemie due mesi addietro, quando cioè comparve il lavoro di vou Grossmann sulla ossidazione dell' acido beenolico [1], accennammo ai risultati principali da noi avuti facendo agire l' acido nitrico sull'acido erucico. Nella presente memoria diamo dettagliato conto delle esperienze eseguite, avvertendo anzitutto che, quando abbiamo intraprese queste ricerche, non conoscevamo, e non conosciamo nemmeno oggi, la dissertazione del von Grossmann sull'acido beenolico che è richiamata in testa alla sua memoria sopra citata.

Haussknecht, trattando a caldo l'acido beenolico con acido nitrico fumante [2] ottenne, oltre ad acido diossibeenolico (beenossilieo) $C_{22}H_{40}O_4$, acido brassilico al quale attribuì la formola $C_{11}H_{20}O_4$, e l'aldeide-acido brassilica $C_{11}H_{20}O_3$.

Noi ci eravamo proposti di ripetere le esperienze di Haussknecht;

(1) Berichte, 1893, XXVI, 639.

(2) Anoaleo, 1867, **143**, 45.

ben tosto però, cioè fatti alcuni saggi preliminari, abbandonammo queeto argomento per studiare invece l' azione dell' acido nitrico sull'acido erucico. Le ricerche di Haussknecht sono state ripetute dal von Grossmann (l. c.).

Le condizioni nelle quali operammo sono alquanto diverse da quelle descritte da Haussknecht.

Gr. 10 di acido erucico si aggiungono poco a poco a gr. 200 di acido nitrico della densità 1,48 mantenuto alla temperatura ordinaria, indi s'immerge il recipiente in acqua a 70°, con che l'acido erucico si fonde e poco a poco si scioglie svolgendo vapori rossi. L'azione del calore non si deve prolungare oltre i 3 o 4 minuti, dopo di che il liquido limpido si versa in molta acqua fredda; si raccoglie il precipitato giallognolo, fioccoso, che si produce, lo si lava con acqua e si distilla in una corrente di vapore. Questo trasporta un liquido più leggiero dell' acqua che rappresenta il 20 p. °/₀ dell'acido erucico adoperato, e nel pallone resta un liquido giallo che per raffreddamento si solidifica ed è il 65 p. °/₀ dell'acido impiegato.

Parte volatile col vapor d'acqua.

Estraendo il distillato con etere ed eliminando il solvente, resta un liquido giallognolo costituito da un miscuglio di acido nonilico con piccolissima quautità di dinitrononano. Per separare questi due corpi, si scioglie il tutto in alcool, si alcalinizza fortemente con ammoniaca (con che il liquido assume intensa colorazione gialla) e si precipita l' acido nonilico mediante cloruro di calcio in soluzione alcoolica; un' altra piccola porzione di nonilato di calcio si ottiene concentrando le acque madri. Il sale calcico è colorato in giallo; si purifica facendolo bollire con poco alcool e filtrando dopo raffreddamento. Questa operazione si può ripetere diverse volte, e si può infine, per avere un prodotto più puro, cristallizzare il sale dall'alcool ordinario bollente.

Acido nonilico.

Si sospende il sale di calcio in acqua, si aggiunge etere e si decompone con acido cloridrico diluito. Dalla soluzione eterea, la-

vata con acqua e disseccata su solfato sodico fuso, si scaccia il solvente; il residuo si distilla.

L'acido nonilico (pelargonico) che così si ottiene, bolle alla temperatura di 181° alla pressione di 60^{mm} di mercurio, ed a 249-251° (colonna nel vapore) alla pressione di 730^{mm}. Secondo Krafft [1] l'acido nonilico bolle a 186° alla pressione di 100^{mm}, e a 253 254° a 760^{mm}. Il punto di fusione del nostro prodotto perfettamente puro, perchè ricavato da sale di calcio ripetutamente cristallizzato dall'alcool, è +10°, mentre Krafft (l. c.) e Zincke e Franchimont [2] danno una temperatura di fusione più alta, cioè 12°,5.

Gr. 0,2934 di sostanza diedero gr. 0,7326 di anidride carbonica e gr. 0,3010 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{18}O_2$
Carbonio	68,09	68,35
Idrogeno	11,39	11,39

In questa occasione abbiamo determinato col metodo di Meyer la densità di vapore dell' acido nonilico, intorno alla quale non esistono esperienze. Pare che questo corpo si comporti come gli acidi acetico e formico, cioè che la densità del suo vapore diminuisca col crescere della temperatura, e che la densità normale si abbia soltanto a temperatura molto lontana da quella di ebollizione. Le nostre esperienze sono state fatte in atmosfera di idrogeno (il quale, secondo Demuth e Meyer [3], agevola talmente la trasformazione in vapore che permette di operare a 30 o 40° al disotto della temperatura di ebollizione) ed in bagni di benzoato di isoamile (261°) e di difenilamina (305°):

Vapore di:	Sostanza	Densità	Peso molecolare
Benzoato	0,0587	6,07	175,2
Difenilamina	0,0616	5,76	166,2
"	0,0610	5,76	166,2

(1) Berichte 1882, XV, 1692.
(2) Annalen, 1872, 164, 335.
(3) Berichte, 1890, XXIII, 311.

Il peso molecolare calcolato per la formola $C_9H_{18}O_2$ è 158 e la densità di vapore 5,47. Risulta che la densità diminuisce col crescere della temperatura, e che bisogna operare a temperatura ancora più elevata perchè raggiunga la teorica.

Oltre che colle costanti fisiche e coll'analisi, l'acido nonilico fa caratterizzato per mezzo dei suoi sali e dell'amide. Aggiungiamo quanto segue a quel che trovasi già nella letteratura chimica.

Il *sale di calcio*, ottenuto nel modo avanti descritto, si scioglie pochissimo nell'acqua bollente e quasi niente nella fredda; pel raffreddamento della soluzione si deposita in laminette. Neil' alcool ordinario si scioglie dippiù che nell' acqua tanto a freddo che a caldo e dalla soluzione bollente si separa in lunghi aghi appiattiti, splendenti. Il sale cristallizzato da amendue i solventi contiene una molecola d'acqua, che perde a 100°. La soluzione alcoolica si intorbida per prolungata ebollizione in seguito alla formazione di sali basici; quella acquosa nelle stesse condizioni abbandona in modo evidente acido nonilico.

I. gr. 0,4757 di sale (dall'acqua) perdettero a 100° gr. 0,0215 di acqua e fornirono gr. 0,1738 di $CaSO_4$.

II. gr. 0,5850 di sale (dall'alcool) perdettero a 100° gr. 0,0260 di acqua e diedero gr. 0,2195 di $CaSO_4$.

Cioè su cento parti :

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$(C_9H_{17}O_2)_2Ca + H_2O$
Acqua	4,51	4,44	4,81
Calcio	10,74	11,02	10,75

Zincke e Franchimont ([1]) dicono che il nonilato di calcio è anidro; per togliere ogni dubbio noi abbiamo pure analizzato il sale preparato da un acido proveniente da Kahlbaum, e vi abbiamo anche riscontrato una molecola d'acqua di cristallizzazione.

Il *sale di magnesio* non era stato sinora preparato. L' abbiamo ottenuto neutralizzando con carbonato di magnesio l'acido sospeso in acqua e cristallizzandolo dall'alcool ordinario nel quale è solubilissimo; dalla soluzione molto concentrata si separa con 1 $^1/_2$

([1]) Annalen 1872, **164**, 336.

molecola d' acqua di cristallizzazione. Nell' acqua è poco solubile sia a caldo che a freddo.

Gr. 0,4265 di sale perdettero a 100° gr. 0,3650 di acqua e diedero gr. 0,1324 di $MgSO_4$.

Cioè su 100 parti:

	trovato	calcolato per $(C_9H_{17}O_2)_2Mg+1\,^1/_2\,H_2O$
Acqua	14,42	14,27
Magnesio	6,29	6,57

Il *sale di bario* è molto più solubile nell'acqua di quello di calcio, e la sua soluzione non si decompone all' ebollizione; è anidro e corrisponde a quello descritto da Zincke e Franchimont (trovato: Ba 30,49 p. $^0/_0$, calcolato 30,37).

Il *sale di rame*, ottenuto per doppia decomposizione da quello di ammonio, è insolubile nell'acqua. L' alcool lo trasforma in sali basici, ma si può cristallizzare da questo solvente aggiungendo alcune goccie di acido acetico; si deposita in prismetti verdi fondenti, analogamente alle indicazioni di Z. e F., a 260° (trovato: Cu 16,46 p. $^0/_0$, calcolato 16,71).

Il *sale di zinco* è decomposto per la massima parte dall' alcool etilico in sali basici; nell' alcool metilico si scioglie senza decomposizione, facilmente a caldo e pochissimo a freddo; pel raffreddamento si deposita in laminette splendenti che si fondono a 131°.

Il *sale di cadmio* è completamente decomposto dall'alcool etilico; l'alcool metilico non lo altera e lo scioglie molto anche a freddo. È in cristallini splendenti, friabili, fusibili a 91-92°, e non a 96° come indicano Z. ed F.

L'*amide*, preparata trasformando l' acido nel cloruro e sottoponendo questo, in soluzione eterea, all'azione dell'ammoniaca secca, è solubile nell'alcool e nell'etere, poco negli eteri di petrolio freddi. Si cristallizza dall'acqua o dagli eteri di petrolio; si fonde a 99° ed è identica con quella ottenuta da Hofmann [1] dal nonilato di ammonio.

[1] Berichte 1882, XV, 984.

Dinitrononano.

Le acque madri alcooliche ammoniacali dalle quali fu separato il nonilato di calcio, si concentrano per distillazione sino a che l'alcool passa incoloro; se si spinge la distillazione sino al punto in cui il liquido non contenga più ammoniaca libera, il sale di ammonio del dinitrononano si decompone ed il nitrocomposto è trasportato in piccola parte dal vapore d'alcool e colora in giallo il distillato. Per raffreddamento della soluzione si deposita ancora un po' di sale di calcio dell'acido nonilico; lo si separa per filtrazione e si continua a distillare. Si ottiene in tal modo un distillato giallo che ha in soluzione traccie del dinitrononano sotto forma di sale d'ammonio [1] ed un residuo che contiene allo stato di sali il dinitrononano e piccole quantità di acido nonilico. Si acidifica questo con acido cloridrico e si distilla con vapor d'acqua: trattando il liquido distillato con idrato potassico, si separa il sale potassico del dinitrocomposto in laminette gialle, poco solubili, ed ancora un poco se ne può ottenere concentrando le acque madri. In soluzione resta il nonilato potassico.

Il sale potassico si cristallizza dall'acqua, si decompone con acido solforico diluito, si esporta con etere il nitrocomposto, si dissecca su solfato sodico fuso la soluzione eterea, si distilla il solvente e si lascia per qualche tempo il residuo liquido nel vuoto in presenza di acido solforico.

Gr. 0,2249 di sostanza diedero gr. 0,4081 di anidride carbonica e gr. 0,1725 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{18}N_2O_4$
Carbonio	49,48	49,54
Idrogeno	8,51	8,25

Il dinitrononano è un liquido leggermente colorato in giallo, più pesante dell'acqua, di odore debole. Neil' azione dell' acido nitrico sull' acido erucico esso si forma in quantità piccolissima, circa il 0,3 p. $^0/_0$ dell'acido erucico adoperato.

(1) Esso si può ricavare allo stato di sale potassico aggiungendo qualche goccia di idrato potassico e scacciando l'alcool.

Il *sale potassico* è colorato in giallo puro, abbastanza solubile nell'acqua calda, pochissimo nella fredda e meno ancora in liquido contenente idrato potassico libero. Da soluzioni diluite si separa in lunghi aghi appiattiti, mentre da soluzioni concentrate si ottiene sotto forma di laminette. Anche nell'alcool si scioglie abbastanza a caldo e poco a freddo. Scaldato in tubo capillare si fonde a 164° decomponendosi; scaldato bruscamente su lamina di platino, esplode.
Gr. 0,2073 di sale diedero gr. 0,0703 di solfato potassico.

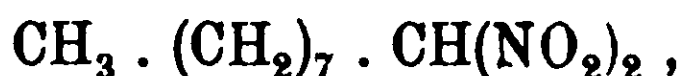
Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}KN_2O_4$
Potassio	15,20	15,23

Il *sale di ammonio* si può ottenere sia trattando il nitrocomposto con ammoniaca, che aggiungendo cloruro di ammonio alla soluzione del sale potassico. È in laminette gialle che si fondono a 129° decomponendosi. Si scioglie nell'acqua meno del sale potassico, e la sua soluzione acquosa si decompone all'ebollizione; ciò malgrado il sale si può cristallizzare da tale solvente. Alla temperatura ordinaria non perde ammoniaca, nemmeno dopo lunghissima esposizione all'aria.

Questo nitrocomposto è identico con quello ottenuto da Chiozza [1] per l'azione dell'acido nitrico sull'olio di ruta; Alexeyeff [2] indicò le condizioni migliori per prepararlo dallo stesso olio di ruta; Limpach [3] lo ebbe in traccie ossidando l'acido stearolico con acido nitrico, e recentemente von Grossmann [4] lo riscontrò in piccola quantità fra i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sull'acido beenolico. Chiozza e Alexeyeff lo considerarono come composto di acido pelargonico con biossido di azoto $C_9H_{18}O_2(NO)_2$, e Limpach e von Grossmann lo chiamano acido nitrosopelargonico, abbenchè non ne abbia la composizione.

Secondo noi invece il composto in parola è, senza dubbio, il dinitrononano:

$$CH_3 . (CH_2)_7 . CH(NO_2)_2 ,$$

(1) Comptes Rendus 1852, XXXV, 797.
(2) Zeit. f. Chemie 1865, 736.
(3) Annalen 1877, 190, 300.
(4) Berichte 1893, XXVI, 639.

poichè ha il comportamento dei dinitroderivati degli idrocarburi grassi, e principalmente per il suo modo di formazione; infatti un metodo di preparazione di tali dinitrocomposti consiste nell'azione dell' acido nitrico sui chetoni, e l' essenza di ruta, dalla quale lo ebbero in buona quantità Chiozza e Alexeyeff, è appunto metilnonilchetone.

Ci proponiamo di studiare più da vicino questo corpo preparandolo dall'essenza di ruta.

Parte non volatile col vapor d'acqua.

La sostanza solida restata nel pallone si scioglie a caldo in molto alcool. Pel raffreddamento si separa :

Acido arachico.

Esso è colorato leggermente in giallo da piccole quantità di resine le quali si possono allontanare sia cristallizzando il prodotto dall'etere, nel quale restano disciolte, sia sciogliendolo nell' alcool bollente e raccogliendo su filtro l'acido che si separa prima ancora che la soluzione sia completamente fredda; infatti, mentre le prime porzioni si depositano incolore, le ultime sono gialle. Finalmente si cristallizza l' acido una o due volte dall' alcool ordinario, nel quale si scioglie bene a caldo e poco a freddo, e d'onde lo si ottiene in laminette con splendore argentino, che al microscopio appaiono come arborescenze. Si fonde a 75°.

La sostanza brucia difficilmente; quindi l'analisi fu fatta con un miscuglio di cromato di piombo e bicromato potassico.

Gr. 0,2551 di sostanza disseccata su anidride fosforica, diedero gr. 0,7168 di anidride carbonioa e gr. 0,3029 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{40}O_2$
Carbonio	76,62	76,92
Idrogeno	13,19	12,82

L'acido arachico ottenuto rappresenta il 6 p. $^0/_0$ dell'acido erucico adoperato; e poichè questo, come diremo or ora, ne conteneva l'1

p. %, così nell'azione dell' acido nitrico se ne è formato soltanto il 5 p. %.

Prima di bruciare la sostanza col miscuglio dei cromati e di avere perciò combustioni esatte, credemmo che il nostro acido fosse beenico, tanto più perchè il sno punto di fusione coincideva quasi con quello ammesso sino a pochi mesi addietro per l'acido beenico, e poichè inoltre, trovandosi questo corpo, secondo Reimer e Will (1) nell'olio di colza insieme all'acido erucico, era probabile che fosse anche contenuto nell'acido erucico commerciale. Sottoponendo l'acido erucico impiegato nelle nostre ricerche (e che era stato acquistato in diverse epoche) allo stesso trattamento seguito da Reimer e Will per isolare l'acido beenico dall' olio di colza, cioè precipitazione frazionata con acetato di zinco, ottenemmo infatti una sostanza che aveva il punto di fusione (75°) e le altre proprietà attribuite dai citati chimici all' acido beeoico e rappresentava l'I p. % dell'acido erucico. Allo stesso risultato, e più comodamente, arrivammo agitando ripetutamente ed a freddo l' acido erucico grezzo con poco alcool, nel quale il corpo fondente a 75° rimaneva indisciolto.

In quanto al punto di fusione, i dati che si trovano nella letteratura chimica sono discordanti. Secondo Völcker (2) l'acido beenico si fonde a 76°, secondo Reimer e Will (3) a 75°, Reychler (4) dà per punto di fusione 74-77°, e Stohmann e Langbein (5) assumono invece 77-78°. Tutti questi punti di fusione oscillano attorno a quello che noi avevamo trovato per la nostra sostanza, cioè 75°: quindi, come è detto, ritenemmo in sulle prime che il corpo che avevamo per le mani fosse acido beenico. Questa ipotesi fu avvalorata dal fatto che l' amide preparata dal nostro acido fondente a 75° si fonde a 108°, mentre che l' aracamide deve fondersi, secondo Scheven e Gössmann (6) à 98-99°. La beenamide non era conosciuta.

Occorre però notare che credevamo che tale acido beenico non

(1) Berichte 1887, XX, 2389.
(2) Annalen 1847, 64, 348.
(3) Berichte 1887, XX, 2389.
(4) Bull. de la Soc. Chim. 1889, I, 297.
(5) Journ. f. prakt. Chem. 1890, 42, 379.
(6) Annalen 1856, 97, 268.

si producesse nella reazione, ma preesistesse tutto nell'acido erucico adoperato. È bensì vero che in quest'ultimo ne avevamo riscontrato solo l' 1 p. $^0/_0$, ma era supponibile che non l'avessimo potuto isolare completamente colla precipitazione frazionata con acetato di zinco, o col trattamento con alcool.

In questi ultimi mesi poi Talanzew [1] dimostrò che il vero punto di fusione dell'acido beenico è 84°, quindi non v'è dubbio che la nostra sostanza sia acido arachico, conformemente ai risultati dell' analisi che intanto avevamo avuti; ed anche acido arachico, e non beenico, è quello che si trova contenuto nell' acido erucieo e che separammo, come è già stato detto, col processo di Reimer e Will.

A maggiore conferma abbiamo preparate le amidi degli acidi arachico e beenico e le abbiamo paragonate con le amidi ottenute, in modo identico, dall'acido fondente a 75° che si forma nell'azione dell'acido nitrico sull'erucico, e da quello fondente pure a 75° riscontrato nell' acido erucico grezzo; questo esame confermò che i detti corpi sono realmente acido arachico.

Aracamide. — L'acido dal quale si partì proveniva dalla fabbrica di Trommsdorff, ed era stato estratto dall'olio di Arachis hypogaea. Ricristallizzato dall' alcool si depositò in lammette con splendore argentino, che guardate al microscopio apparivano come arborescenze. Si fondeva a 75°.

Trattato con quantità equimolecolare di percloruro di fosforo, reagì facilmente; scaldando poi in bagno ad olio fino al disopra di 160° per eliminare tutto l'ossicloruro di fosforo, restò il cloruro acido che per raffreddamento si solidificò in una massa bianca, cerosa. Questa, sciolta in etere, fu addizionata di soluzione acquosa, concentrata, di ammoniaca, con che immediatamente si separò l'amide insolubile. Tassinari [2] non riuscì a trasformare il cloruro in amide.

L'amide così preparata è insolubile nell'acqua, nell'etere e negli eteri di petrolio; si scioglie abbastanza nell' alcool, acetone e cloroformio a caldo e poco a freddo. Dopo ripetute purificazioni dall' alcool presenta aspetto cristallino e si fonde a 108°. Scheven e

(1) Chem. Centralblatt 1893, I, 639.
(2) Gazz. chim. 1878, VIII, 307.

Gössmann [1] prepararono l'aracamide dall'olio di arachide ed ammoniaca, e la ebbero fusibile a 98-99°.

Gr. 0,2394 di sostanza diedero 10 cc. di azoto (H_0=733,9, t=23°) ovvero gr. 0,0108874.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{39}$. $CONH_2$
Azoto	4,58	4,43

Beenamide. — L'acido beenico necessario fu preparato da acido erucico (liberato dall'acido arachico) con un processo analogo a quello adoperato da A. Saytzeff [2] per trasformare l'acido diossistearico in stearico, e da M. C. e A. Saytzeff [3] per ridurre l'acido oleico solido in acido stearico. Si scalda cioè a bagno maria per qualche ora acido erucico con tre volte il suo peso di trijoduro di fosforo umettato con acqua, si estrae con etere l'acido monoiodobeenico formatosi, si riduce, in soluzione alcoolica con zinco granulato ed acido cloridrico, si elimina l'alcool, si aggiunge acqua e si scalda il prodotto con idrato potassico in soluzione acquosa per decomporre l'etere eventualmente formatosi. L'acido beenico messo in libertà dal sale si cristallizza dall'alcool, dove si scioglie bene a caldo e poco a freddo; da esso si deposita in lamine splendenti fusibili a 84°.

La beenamide fu, da quest'acido, preparata in modo perfettamente identico all'aracamide, della quale ha press'a poco la stessa solubilità nei diversi solventi. Dall'alcool si separa in laminette romboidali, ben definite, che si fondono a 111°.

Gr. 0,3224 di sostanza diedero 13 cc. di azoto (H_0=728,6, t=21°) ovvero gr. 0,014306.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{21}H_{43}$. $CONH_2$
Azoto	4,43	4,15

Acido brassilico

Dalla soluzione alcoolica del prodotto non volatile con vapor d'acqua, dalla quale, come è stato detto, fu separato l'acido ara-

(1) Annalen 1856, **97**, 262.
(2) Journ. f. prakt. Chem. 1886, **33**, 308.
(3) Journ. f. prakt. Chem. 1888, **37**, 276.

chico, si elimina l'alcool; resta una massa solida gialla che è costituita da acido brassilico, mescolato con impurezze, alcune delle quali hanno natura di nitrocompostl. Esse rendono la purificasione dell'acido brassilico lunga e difficile.

Tra i numerosi metodi che abbiamo adoperato per ottenere l'acido brassilico allo stato di purezza, diamo la preferenza al seguente perchè è il più breve e cagiona perdite meno rilevanti degli altri. Bisogna però avvertire che, onde avere buoni risultati, è indispensabile non trascurare nessuna delle operazioni appresso indicate.

Si scioglie l'acido brassilico grezzo in eccesso di soluzione di idrato potassico, si riscalda circa un'ora con polvere di zinco e al disotto della temperatura di ebollizione la soluzione rosso-bruna che si ottiene, e, dopo filtrazione, si soprasatura con acido cloridrico il liquido giallo. L'acido brassilico che si precipita allo stato fioccoso, e che è ancora un po' colorato, si lava per decantazione; esso trattiene tenacemente l'acqua della quale è imbevuto, quindi per separare quest'ultima lo si scioglie senz'altro in etere, si filtra la soluzione e si scaccia via il solvente.

L'acido brassilico residuo, abbenchè ancora colorato, non contiene più azoto. Lo si scioglie in alcool e lo si tratta con carbone animale tante volte che è necessario (due o tre) alla completa decolorazione. Eliminando l'alcool resta il composto bianchissimo, ma non ancora perfettamente puro, poichè si fonde a 108^0 e non si può averlo da nessun solvente in cristalli. Lo si scioglie quindi in alcool metilico, si satura la soluzione con acido cloridrico secco, si distilla la più gran parte dell' alcool, si precipita con acqua l'etere metilico, lo si raccoglie su filtro, si dissecca nel vuoto e si distilla: si ottiene un liquido che ben tosto si rapprende in una massa cristallizzata, incolora, e nel palloncino restano piccole quantità di resine.

Se si saponifica l'etere metilico nello stato di purezza in cui si trova, si ottiene acido brassilico che non cristallizza e che non presenta ancora il suo vero punto di fusione. Occorre quindi cristallizzare tante volte il detto etere da un miscuglio a volumi eguali d'acqua e d'alcool ordinario sino a che, saponificandone una piccola quantità, non si ottenga un acido che si separi cristallizzato dall'alcool diluito. Allora soltanto conviene saponificare tutto l'etere con piccolo eccesso di idrato potassico in soluzione alcoolica,

precipitare l'acido dopo distillazione dell'alcool e aggiunta di acqua, e cristallizzarlo una o due volte da miscuglio a volumi eguali di acqua e alcool.

L'acido brassilico, quando è perfettamente puro, si deposita dall'alcool diluito in aghetti incolori, appiattiti. Si fonde a 114°. Si scioglie bene nell' alcool, etere e cloroformio; discretamente nella benzina a caldo, quasi nulla a freddo. Negli eteri di petrolio è insolubile e si scioglie poco nell'acqua bollente e meno ancora nella fredda; 100 p. di acqua alla temperatura di 24° sciolgono 0,74 p. di acido brassilico.

Gr. 0,2643 di sostanza diedero gr. 0,6205 di anidride carbonica e gr. 0,2402 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{24}O_4$
Carbonio	64,02	63,93
Idrogeno	10,09	9,83

All'acido brassilico Haussknecht (1) aveva attribuito la formola $C_{11}H_{20}O_4$ (che richiede C 61,11 e H 9,26 p. %) e il punto di fusione 108°,5; evidentemente non ebbe per le mani un prodotto puro. Il von Grossmann (l. c.) assegnò, come noi, a questo scopo la formola $C_{13}H_{24}O_4$, ma dà come punto di fusione 112°.

La quantità di acido brassilico che si produce nell' ossidazione dell'acido erucico è rilevante; non abbiamo però potuto fare calcoli esatti perchè buona parte di esso si perde durante la purificazione.

L'*etere dimetilico* dell'acido brassilico, preparato nel modo anzidetto, è solubilissimo in tutti i solventi organici. Da un miscuglio a volumi eguali di acqua e alcool si separa in laminette incolore splendenti, fusibili a 36°. Distilla inalterato alla temperatara di 326-328° (colonna nel vapore) alla pressione ordinaria. L' idrato potassico in soluzione alcoolica lo saponifica prontamente, mentre la saponificazione avviene con lentezza con la soluzione acquosa dell'alcali.

Gr. 0,2610 di sostanza diedero gr. 0,6351 di anidride carbonica e gr. 0,2458 di acqua.

(1) Annalen 1867, 143, 48.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{22}(COOCH_3)_2$
Carbonio	66,39	66,17
Idrogeno	10,46	10,29

L'*amide* si ha con facilità passando pel cloruro acido. Si scalda leggermente l'acido brassilico con la quantità calcolata di percloruro di fosforo, si scaccia a bagno d'olio l'ossicloruro, si scioglie il residuo liquido nell'etere e si aggiunge una soluzione acquosa concentrata di ammoniaca : l'amide si deposita immediatamente e si purifica cristallizzandola dall'alcool ordinario.

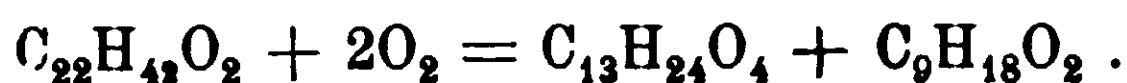
Gr. 0,2604 di sostanza diedero gr. 0,6177 di anidride carbonica e gr. 0,2612 di acqua.

Cioè su cento parti :

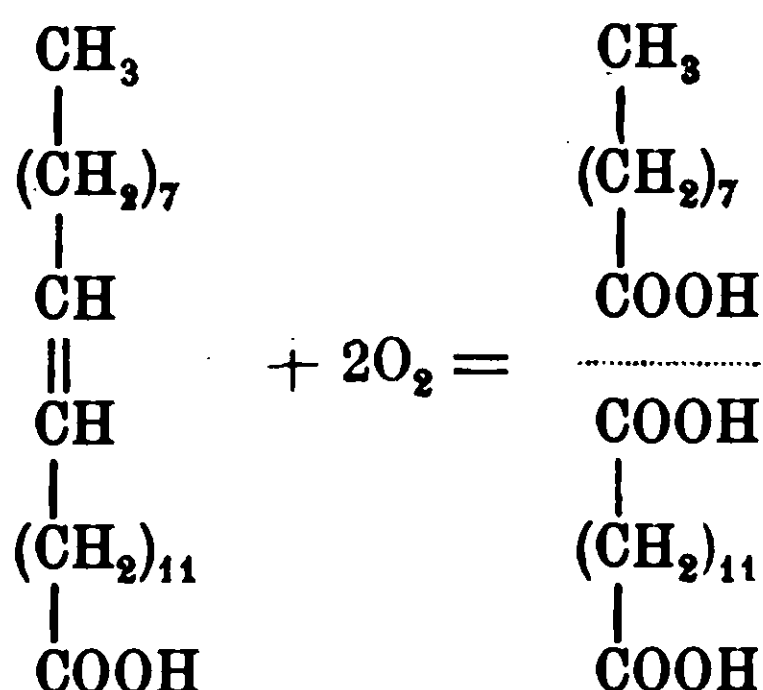
	trovato	calcolato per $C_{11}H_{22}(CONH_2)_2$
Carbonio	64,69	64,46
Idrogeno	11,14	10,74

La brassilamide è insolubile nell'acqua, nell'etere e negli eteri di petrolio; si scioglie discretamente nell'alcool freddo e meglio in quello bollente, dal quale si separa in aghetti che si fondono a 177°.

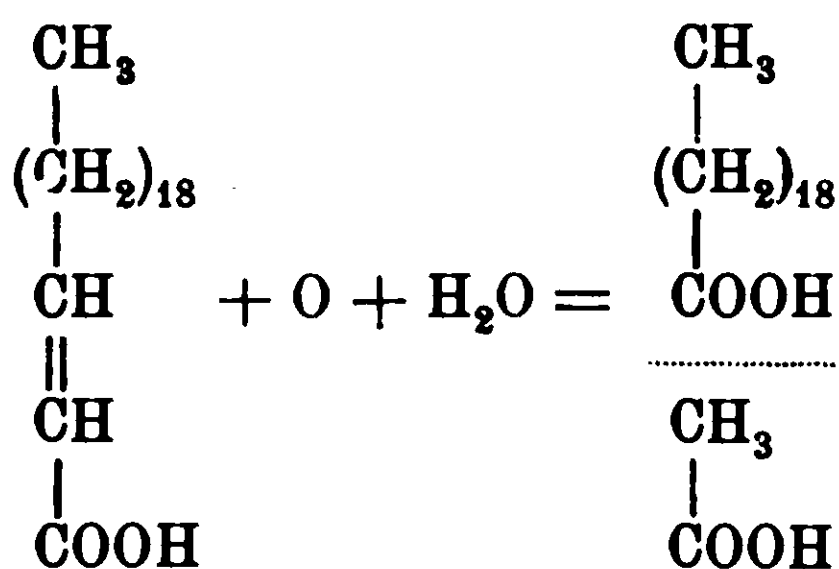
I prodotti principali di ossidazione dell'acido erucico con acido nitrico sono dunque acido brassilico $C_{13}H_{24}O_4$ ed acido nonilico $C_9H_{18}O_2$; inoltre si formano traccie di dinitrononano e piccole quantità di acido arachico. Si deve quindi supporre che la reazione principale consista nello sdoppiamento di una molecola di acido erucico, con assorbimento di quattro atomi di ossigeno, in una molecola d'acido brassilico ed una di nonilico :

$$C_{22}H_{42}O_2 + 2O_2 = C_{13}H_{24}O_4 + C_9H_{18}O_2 .$$

Come conseguenza di questa reazione si deve ammettere che nell'acido erucico il doppio legame sia tra il tredicesimo ed il

quattordicesimo atomo di carbonio a contare dal carbossile; in tale ipotesi l'ossidazione procede nel modo seguente :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ (CH_2)_{11} \\ | \\ COOH \end{array} + 2O_2 = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_7 \\ | \\ COOH \\ \hline COOH \\ | \\ (CH_2)_{11} \\ | \\ COOH \end{array}$$

Nello stesso tempo avviene però una reazione secondaria, in virtù della quale solo il 5 p. °/₀ circa dell'acido erucico dà acido arachico $C_{20}H_{40}O_2$, spezzandosi la molecola tra il secondo ed il terzo atomo di carbonio a contare dal carbossile; di acido ossalico non abbiamo riscontrato traccia. In questo caso si dovrebbe ammettere il doppio legame fra il secondo ed il terzo atomo di carbonio.

La formola sin'ora attribuita all'acido erucico contiene appunto il doppio legame in tale posizione, e la si è giustificata col fatto, constatato per la prima volta da Fitz ([1]) che, nella fusione con potassa, si ottengono, dall'acido erucico, esclusivamente acidi arachico ed acetico :

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_{18} \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array} + O + H_2O = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_{18} \\ | \\ COOH \\ \hline CH_3 \\ | \\ COOH \end{array}$$

In tale stato di cose, quale delle due formolo si deve ritenere che spetti all'acido erucico ? I dati sperimentali conosciuti non permettono certamente di dare una risposta definitiva a questa domanda, ma noi crediamo che, delle due formolo, la prima spetti

([1]) Berichte 1871, IV, 442.

all'acido eruoico. Infatti i prodotti principali dell' ossidazione eoa acido nitrico sono a nove ed a tredici atomi di carbonio e l'acido arachico si forma in piocola quantità come prodotto secondario; è bensì vero che nella fusione con potassa si hanno esclusivamente acidi arachico ed acetico e che quindi la rottura avviene fra il secondo ed il terzo atomo di carbonio, ma si sa che nell' azione degli alcali il doppio legame si può facilmente spostare avvicinandosi generalmente al carbossile, come avviene negli acidi idromuconioo, idrosorbinico, ecc. Inoltre l' acido erucico non è ridotto in soluzione alcoolica per ebollizione prolungata parecchi giorni con amalgama di sodio (o con sodio) (1), mentre che se il doppio legame fosse nella posizione $\alpha\beta$, la riduzione con amalgama di sodio dovrebbe aver luogo più o meno facilmente (2).

Questa memoria era già scritta quando ci arrivò (29 luglio) il fascicolo 13° dei Berichte con un lavoro di Baruch sulla costituzione dell'acido beenolico. In esso troviamo il più forte argomento in favore della nostra formola per l'acido erucico, cioè la decomposizione in acidi nonilico ed amidotridecilico del prodotto di trasposizione che, conformemente alla reazione di Beckmann, si forma dall'ossima dell'acido ossibrassidinico (3) $C_{22}H_{43}NO_3$ sotto l'influenza dell'acido solforico concentrato. Ci sembra che questa decomposizione risolva in modo definitivo il problema della costituzione dell'acido beenolico, quindi anche dell'acido erucico.

Crediamo però opportuno di far osservare che noi pei primi, e non von Grossmann, abbiamo ammesso nell'acido erucico il doppio legame (e quindi nel beenolico il triplo legame) fra il tredicesimo ed il quattordicesimo atomo di carbonio (4). Il von Grossmann non dice (come il Baruch erroneamente scrive a pag. 1869 della sua memoria) (5) che il triplo legame dell'acido beenolico sia fra il 13°

(1) Holt, Berichte 1891, XXIV, 4124.

(2) Baeyer, Annalen 1889, **251**, 265.

(3) Più esattamente *ossibeenico*. Vedi memoria seguente.

(4) Journ. f. prakt. Chem. 1893, **48**, 74.

(5) Baruch fa dire a von Grossmann anche un'altra cosa che questi non ha detto, cioè che nell' azione dell' acido nitrico sul beenolico si forma pure acido azelainico (!). Questo si ottiene dall' acido stearolico (Overbeck, Limpach), ma non dal beenolico.

ed il 14° atomo di carbonio, ma afferma invece che esso deve trovarsi fra il secondo ed il terzo atomo di carbonio; suppone inoltre che, per l'azione dell' acido nitrico, una parte dell' acido beenolico si ossidi subendo contemporaneamente una *trasposizione intramolecolare* degli atomi di idrogeno, e si trasformi in acido beenossilico $CH_3 . (CH_2)_7 . CO . CO . (CH_2)_{11} . COOH$ il quale, ossidandosi per successiva azione dell'acido nitrico, si decompone in acidi nonilico e brassilico. Infatti il von Grossmann, dopo aver osservato che la molecola dell'acido beenolico si può spezzare in due punti diversi, dice testualmente così [1]:

„ Trotzdem darf die bei 57°,5 schmelzende Behenolsäure nicht wohl ale ein Gemenge zweier Isomeren angesehen werden, sondern die letztere Formel *(cioè l'antica)* wird immer noch als die richtige anzusehen sein, die ja auch ihrer Spaltung durch schmelzendes Alkali in Arachinsäure und Essigsäure entspricht. Bei der Oxydation durch Salpetersäure scheint nun die Bildung der Behenoxylsäure unter einer Verschiebung der Wasserstoffatome am Kohlenstoffkerne zu verlaufen „.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1893.

Sull'acido ossibeenico;

di M. FILETI.

(*Giunta il 1 agosto 1893*).

Gli acidi monocloro- e monobromobrassidinico reagiscono con l' acido solforico concentrato e danno un acido che non contiene alogeni ed è più ricco in ossigeno dell'orucico. Questo fatto accennai già in una nota preliminare pubblicata nel mese di maggio nel Journal f. prakt. Chemie (pag. 74).

Gr. 5 di acido monoclorobrassidinico si introducono in una sola volta in un pallone contenente gr. 150 di acido solforico commerciale concentrato (densità circa 1,83). Dopo qualche momento l'acido clorobrassidinico comincia a sciogliersi sviluppando acido cloridrico

[1] Berichte 1893, XXVI, 648.

(ma nessuna traccia di anidride solforosa) e il liquido si colora mano mano in rosso tendente al bruno. La reazione avviene senza sensibile innalzamento di temperatura. Si agita di tanto in tanto e, dopo circa 2 $^1/_2$ o 3 ore, si versa la soluzione limpida in molta acqua, con che si produce abbondante precipitato bianco.

Si può anche scaldare il liquido per $^1/_4$ d'ora a 70° prima di versarlo in acqua; ma ciò è superfluo, anzi non conveniente, perchè il rendimento non cambia, mentre il precipitato formato dall'acqua è leggermente giallognolo.

L'acido ottenuto si lava bene, si dissecca e si cristallizza dall'alcool. Dopo una sola cristallizzazione si fonde tra 82 ed 83° ed è bianchissimo; lo stesso dicasi di quello proveniente da preparazioni nelle quali si è scaldato a 70°. Pesa gr. 4,1; teoricamente dovrebbero prodursene gr. 4,7. — Si può ancora cristallizzarlo una o due volte dall'alcool ordinario senza che si abbiano perdite sensibili perchè a freddo si scioglie pochissimo; allora lo si ottiene assolutamente puro e si fonde a 83-84°.

L'acido bromobrassidinico si decompone con acido solforico in modo analogo al cloroderivato; però una parte dell'acido bromidrico riduce l'acido solforico, quindi si forma anidride solforosa, si mette in libertà un po' di bromo e nella reazione si producono sostanze resinose. Inoltre il rendimento è molto lontano dal teorico, poichè da gr. 5 di bromoacido si ottengono poco più di gr. 2 di prodotto (teoria gr. 4,2) e quest'ultimo è colorato più o meno in giallo se si opera a temperatura superiore alla ordinaria. Quindi, per avere buon rendimento e prodotto perfettamente puro, conviene partire dall'acido clorobrassidinico.

I. gr. 0,2009 di sostanza diedero gr. 0,5476 di anidride carbonica e gr. 0,2182 di acqua.

II. gr. 0,2192 di sostanza diedero gr. 0,5982 di anidride carbonica e gr. 0,2428 di acqua.

III. gr. 0,2072 di sostanza diedero gr. 0,5636 di anidride carbonica e gr. 0,2199 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{42}O_2$
Carbonio	74,34	74,42	74,18	74,57
Idrogeno	12,06	12,30	11,79	11,86

Le combustioni di questo corpo e dei derivati che saranno descritti in seguito furono fatte con cromato di piombo, poichè tali sostanze bruciano spesso incompletamente ocn ossido di rame. L' acido adoperato nella prima e seconda combustione proveniva da clorobrassidinico, e da bromobrassidinico quello impiegato nella terza.

L'analisi conduce ad un acido che contiene un atomo di ossigeno in più dell'erucico, cioè che proviene dal beenico per sostituzione di due atomi di idrogeno per mezzo di uno di ossigeno; quindi il corpo in esame, qualunque sia la sua costituzione, si può chiamare acido ossibeenico.

Si fonde, come è stato detto, a 83-84°; si scioglie bene nel cloroformio, discretamente nell'etere ed è quasi insolubile negli eteri di petrolio. La benzina e l' alcool lo sciolgono facilmente a caldo e pochissimo a freddo; da quest'ultimo solvente si deposita in lamioette incolore, leggiere, molto splendenti. Con cloruro di acetile, od anidride acetica, o anidride benzoica non dà acilderivato. Non si riduce per ebollizione di 5 ore con alcool e amalgama di sodio. Non addiziona bromo e, in soluzione alcalina, non decolora a freddo il permanganato, nemmeno dopo parecchie ore, aè prontamente a caldo. Scaldato in tubi chiusi a 180° e per 5 ore con acido cloridrico fumante resta inalterato.

L'acido ossibeenico è senza dubbio identico colla sostanza fondente a 83° ottenuta da Holt e Baruch [1] per l'azione dell'acido solforico concentrato sull'acido beenolico, alla quale questi chimici attribuiscono però la formola $C_{22}H_{40}O_3$, considerandola come acido ossibrassidinico contenente il gruppo —C = C—. L'identità si manifesta

$$\begin{array}{c} -C = C- \\ \diagdown \ \diagup \\ O \end{array}$$

non solo nelle proprietà fisiche degli acidi liberi, ma anche in quelle dei loro derivati.

Infatti l'*etere etilico*, che ho ottenuto facendo passare una corrente di acido cloridrico nella soluzione alcoolica dell' acido ossibeenico e cristallizzando il prodotto da alcool leggermente diluito, è in belle e sottili foglioline incolore, che si fondono a 54°. Holt e Baruch danno lo stesso punto di fusione; siccome però nelle analisi

[1] Berichte, XXVI, 838.

ebbero meno carbonio di quel che richiede l' etere del loro acido, credono che durante l' eterificazione si assorba una molecola di acqua costituendosi due ossidrili. È probabile invece che i detti chimici abbiano bruciato l'etere con ossido di rame e non con cromato di piombo, ed ho già accennato che nelle combustioni dei corpi di questa serie fatte con ossido di rame, si possono avere rilevanti perdite nel carbonio (anche di 3 o 4 p. %).

L' analisi eseguita con cromato di piombo diede i seguenti risultati:

Gr. 0,2558 di sostanza fornirono gr. 0,7084 di anidride carbonica e gr. 0,2841 di acqua.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{41}O_3 . C_2H_5$
Carbonio	75,52	75,39
Idrogeno	12,34	12,04

Per la formola $C_{22}H_{43}O_4 . C_2H_5$ si richiede C 72,00 e H 12,00.

Del resto, onde evitare l'impiego dell'acido cloridrico che avrebbe potuto cagionare l'idratazione, preparai anche l' etere scaldando a bagno maria in tubo chiuso e per 9 ore il sale sodico con joduro di etile in presenza di alcool. Ottenni precisamente lo stesso corpo fondente a 54°.

Scaldato per tre ore in apparecchio a ricadere con eccesso di cloruro di acetile, l'etere etilico resta inalterato.

L' acido ossibeenico si comporta con la fenilidrazina nel modo indicato da Holt e Baruch per la loro sostanza. Nell' ossima, che preparai col metodo di Auwers seguendo le prescrizioni di Holt e Baruch, trovai una differenza di poco conto nel punto di fusione. Holt e Baruch indicano 44-45° ed io ebbi invece 47-49°, e ricristallizzandola altre due volte si fuse a 49-51°.

All' analisi ebbi 3,90 p. % di azoto; la formola $C_{22}H_{43}NO_3$ richiede 3,79.

Preparai anche il sale sodico e l' etere metilico dell' acido ossibeenico.

Il *sale sodico* si scioglie facilmente nell' acqua calda ed è quasi insolubile nella fredda; pel raffreddamento la sua soluzione acquosa si rapprende in una massa bianca che al microscopio appare co-

atitaita da sottilissimi e lunghi aghi intrecciati. Scaldato a 100° non subisce significante diminuzione di peso; a 120° comincia a colorarsi in bruno.

Gr. 0,4651 di sostanza disseccata a 100° diedero gr. 0,0845 di solfato sodico.

Cioè su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{22}H_{41}O_3Na$
Sodio	5,88	6,11

L' *etere metilico* lo ebbi eterificando con acido cloridrico l'acido ossibeenico in soluzione nell'alcool metilico. Dall' alcool diluito si deposita in sottili foglioline che si fondono a 57-58°.

Gr. 0,2295 di sostanza diedero gr. 0,6285 di anidride carbonica e gr. 0,2514 di acqua.

Cioè su cento parti:

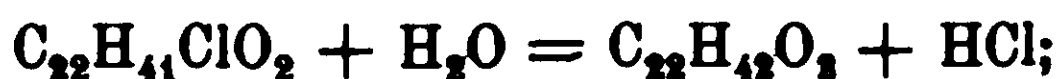
	trovato	calcolato per $C_{22}H_{41}O_3 . CH_3$
Carbonio	74,68	75,00
Idrogeno	12,17	11,95

Bollito con cloruro di acetile resta inalterato.

La sola analisi dell'acido ossibeenico (e dei suoi derivati) non basta per decidere con sicurezza se a tale corpo spetti la formola da me attribuitagli, o quella con due atomi di idrogeno in meno di Holt e Baruch, poichè la differenza fra le due composizioni centesimali è piccolissima. Però, che il mio acido debba avere la formola $C_{22}H_{42}O_3$ e non $C_{22}H_{40}O_3$ attribuita da Holt e Baruch al prodotto dell' azione dell' acido solforico sul beenolico, risulta dall' andamento stesso della reazione; essa avviene in modo netto, a freddo e senza che si formino prodotti secondari, si sviluppa soltanto acido cloridrico (1) e si produce la quantità quasi teorica di acido ossibeenico. Si deve perciò supporre che, sotto l'influenza

(1) Ho già detto in principio che se, per la preparazione dell' acido ossibeenico si adopera acido bromobrassidinico, si forma un po' di anidride solforosa, la quale proviene però dall'azione dell'acido bromidrico sul solforico.

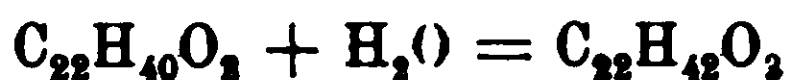
dell' acido solforico, si addizioni una molecola d'acqua e se ne elimini una di acido cloridrico secondo la equazione:

$$C_{22}H_{41}ClO_2 + H_2O = C_{22}H_{42}O_3 + HCl;$$

mentre che, se il prodotto della reazione avesse la formola $C_{22}H_{40}O_3$ dovrebbe aver luogo un'ossidazione:

$$C_{22}H_{41}ClO_2 + O = C_{22}H_{40}O_3 + HCl$$

e l'ossigeno necessario non potrebbe provenire che dall'acido solforico, con produzione di anidride solforosa, o dall'acqua, con eliminazione di idrogeno e conseguente formazione di prodotti di riduzione dell'acido solforico, del cloroacido, ecc....

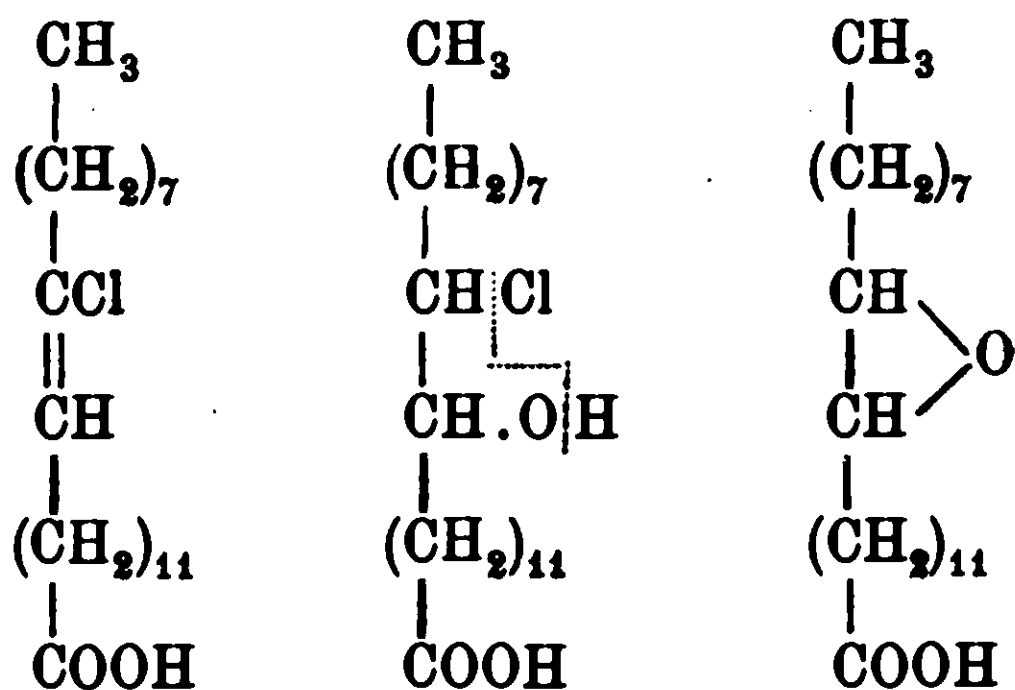
Lo sviluppo di anidride solforosa che Holt e Baruch osservarono nell'azione dell'acido solforico sull'acido beenolico, va attribuito a fenomeni secondari, cioè alla riduzione che l'acido solforico *caldo* subisce sotto l'influenza delle sostanze organiche, e non all' ossidazione dell'acido beenolico $C_{22}H_{40}O_2$ in $C_{22}H_{40}O_3$; la reazione consiste invece in una idratazione:

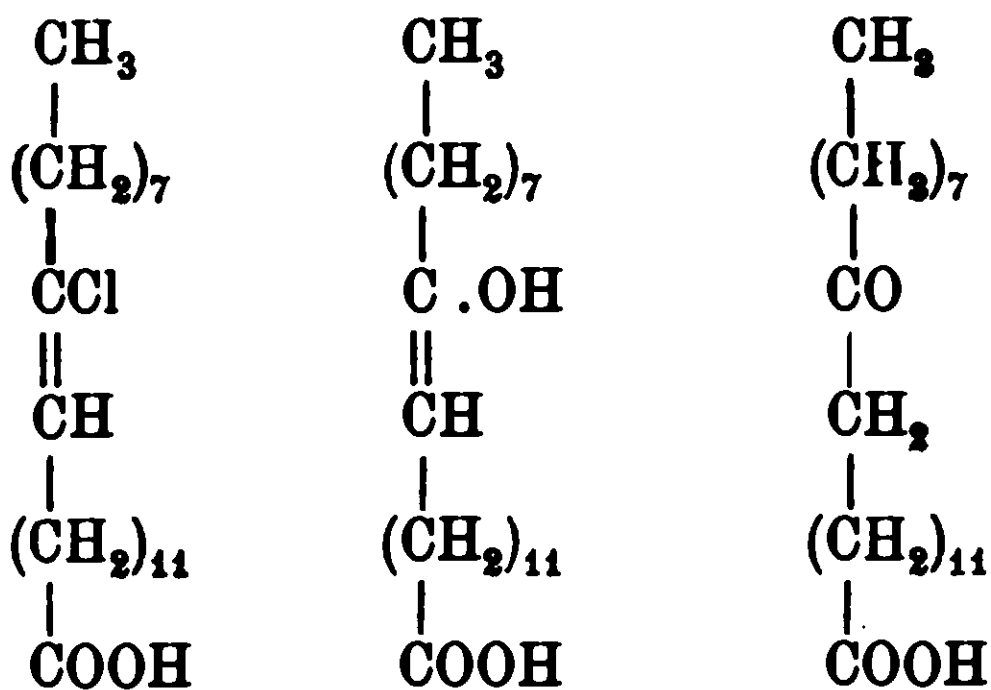
$$C_{22}H_{40}O_2 + H_2O = C_{22}H_{42}O_3$$

e si forma un corpo identico col mio.

In una memoria pubblicata nel fascicolo ora arrivatomi dei Berichte, Baruch [1] non potendo spiegare colla formola prima adottata la decomposizione in acidi nonilico ed amidotridecilico del prodotto che, in virtù di trasposizione molecolare, si produce dall'ossima del suo acido sotto l'influenza di acido solforico concentrato, ammette che l'ossima stessa abbia due atomi di idrogeno in più, tolti forse all'eccesso di idrossilamina colla quale reagisce, e lascia aperta la questione se anche all' acido si debbano attribuire altri due atomi di idrogeno. È evidente per quel che ho già detto, che l' acido di Holt e Baruch non ha la formola $C_{22}H_{40}O_3$ ma quella $C_{22}H_{42}O_2$; la necessità nella quale si è trovato il Baruch di abbandonare l'antica formola dell'ossima, è una conferma dell'esattezza

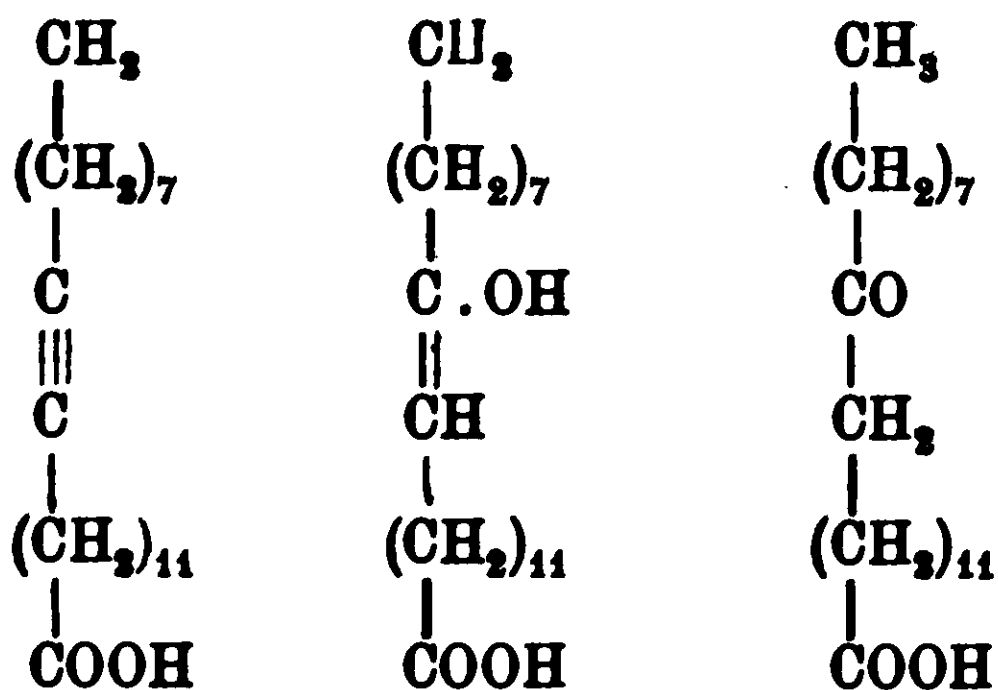
[1] Berichte, XXVI, 1867.

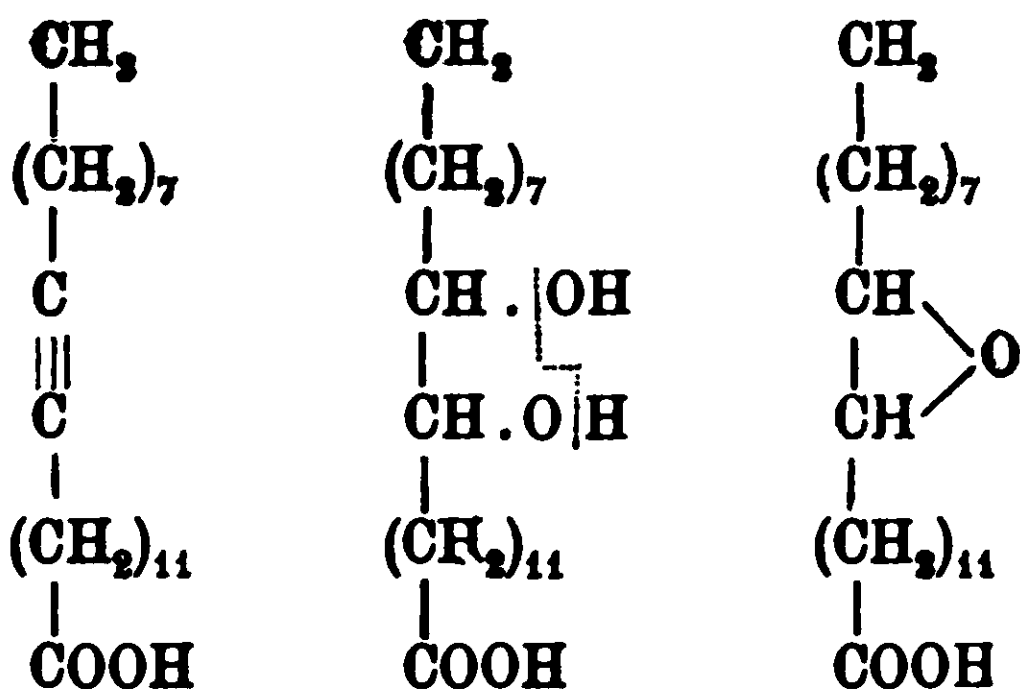
delle mie argomentazioni. Si noti che l'ossima si decompone per l'azione dell'acido cloridrico in idrossilamina e nell'acido primitivo [1] : se questo dovesse avere dunque la formola $C_{22}H_{40}O_3$ si avrebbe il fenomeno unico piuttosto che raro di due atomi di idrogeno che si fissano sotto l'influenza dell'idrossilamina, per mettersi poi in libertà per l'azione dell'acido cloridrico.

In quanto alla costituzione dell'acido ossibeenico, va escluso anzitutto che l'atomo di ossigeno che non fa parte del carbossile si trovi allo stato di ossidrile, poichè non sono riuscito ad avere un acilderivato nè dall'acido nè dai suoi eteri. Quest'ossigeno dunque può trovarsi, o legato a due atomi di carbonio, come negli anidroacidi, o allo stato di ossigeno chetonico. Nel primo caso può supporsi che l'acido ossibeenico si formi dal clorobrassidinico per addizione di una molecola di acqua e per successiva eliminazione di una di acido cloridrico :

Nel secondo caso può invece ammettersi che una molecola di acqua agendo sopra una di cloroacido, sostituisca l'atomo di cloro con l'ossidrile sviluppando acido cloridrico, e che l'ossiacido non saturo si trasformi immediatamente nella forma chetonica satura più stabile :

```
CH3          CH3          CH3
|            |            |
(CH2)7       (CH2)7       (CH2)7
|            |            |
CCl          C .OH        CO
||           ||           |
CH           CH           CH2
|            |            |
(CH2)11      (CH2)11      (CH2)11
|            |            |
COOH         COOH         COOH
```

[1] Holt e Baruch, l. c., 841.

Anche la formazione dell'acido ossibeenico dal beenolico nelle due ipotesi che quello sia un acido chetonico o un anidroacido, si spiega facilmente. Nel primo caso si può supporre l'addizione di una molecola d'acqua e la successiva trasformazione intramolecolare:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
| & | & | \\
(CH_2)_7 & (CH_2)_7 & (CH_2)_7 \\
| & | & | \\
C & C.OH & CO \\
\equiv & \| & | \\
C & CH & CH_2 \\
| & | & | \\
(CH_2)_{11} & (CH_2)_{11} & (CH_2)_{11} \\
| & | & | \\
COOH & COOH & COOH
\end{array}
$$

e nel secondo invece l'addizione di due molecole d'acqua con produzione di un acido diossibeenico (che Holt e Baruch hanno difatti riscontrato in piccola quantità tra i prodotti della reazione, p. f. 132°) il quale alla sua volta perde dell' acqua trasformandosi in ossibeenico:

$$
\begin{array}{ccc}
CH_3 & CH_3 & CH_3 \\
| & | & | \\
(CH_2)_7 & (CH_2)_7 & (CH_2)_7 \\
| & | & | \\
C & CH.|OH & CH\diagdown \\
\equiv & | \quad \llcorner\urcorner & | \quad\; >O \\
C & CH.O|H & CH\diagup \\
| & | & | \\
(CH_2)_{11} & (CH_2)_{11} & (CH_2)_{11} \\
| & | & | \\
COOH & COOH & COOH
\end{array}
$$

Se all'acido ossibeenico spetti la formola chetonica o quella di anidroacido, non si può per ora stabilire con sicurezza. Nella mia nota preliminare avevo ammesso come probabile l'aggruppamento

$$
\begin{array}{c}
-CH-CH- \\
\diagdown\;\diagup \\
O
\end{array}
$$

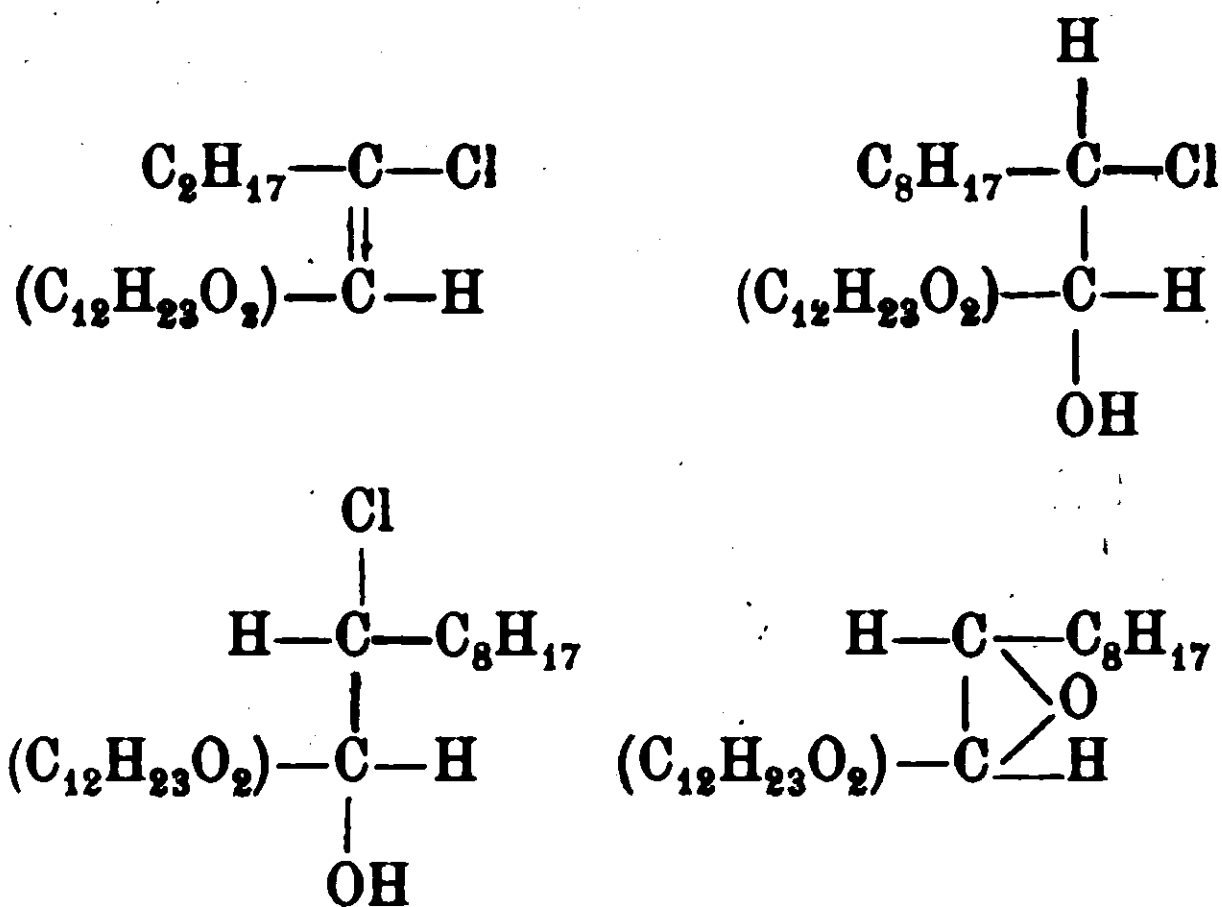
per la resistenza che la sostanza oppone all'idrogeno nascente; ma il fatto che la detta sostanza non si altera quando è scaldata con acido cloridrico fumante a 180°, e in principal modo

la facilità colla quale dà un' ossima capace di subire una trasposizione analoga a quella di Beckmann e di decomporsi poi in acidi nonilico e amidotridecilico, parlano piuttosto a favore della formola chetonica.

Per determinare la vera costituzione dell' acido ossibeenico, ho già intrapreso lo studio dell' azione del pentacloruro di fosforo, studio che mi riserbo di continuare assieme a quello dell' azione della potassa fusa, nella quale ho già ottenuto sinora due acidi, l'uno fondente al disotto di 70° e l'altro attorno a 100°. Ma anche in altro modo mi propongo di risolvere il problema, cioè fondandomi sulle seguenti considerazioni stereochimiche.

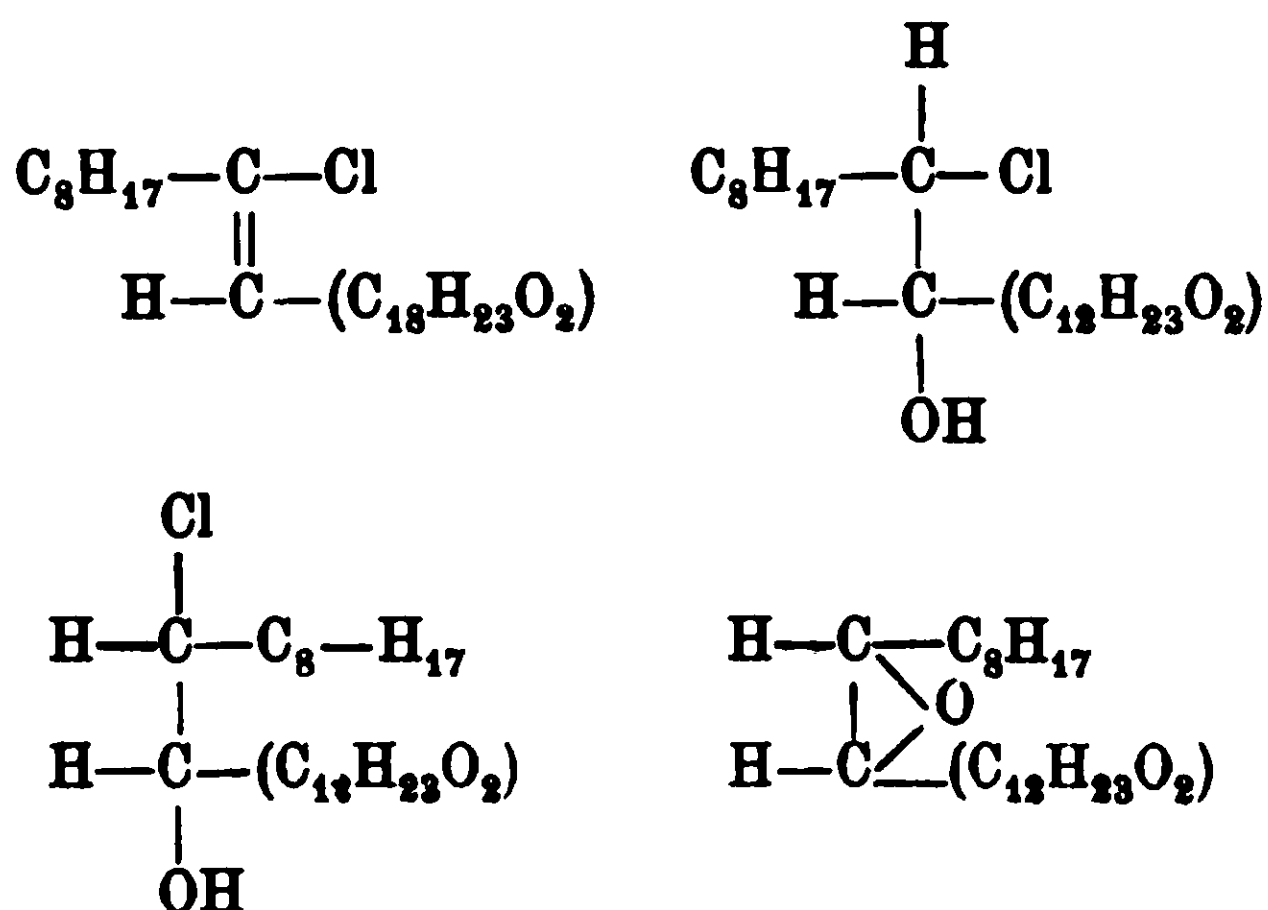
Se l' acido ossibeenico fondente a 83-84° che si ottiene dal clorobrassidinico è un anidroacido, esso deve avere una configurazione centrisimmetrica, poichè si deve produrre in virtù delle qui sotto indicate trasformazioni:

$$
\begin{array}{c}
C_8H_{17}-C-Cl \\
\| \\
(C_{12}H_{23}O_2)-C-H
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
H \\
| \\
C_8H_{17}-C-Cl \\
| \\
(C_{12}H_{23}O_2)-C-H \\
| \\
OH
\end{array}
$$

$$
\begin{array}{c}
Cl \\
| \\
H-C-C_8H_{17} \\
| \\
(C_{12}H_{23}O_2)-C-H \\
| \\
OH
\end{array}
\qquad
\begin{array}{c}
H-C-C_8H_{17} \\
|\;\;\searrow O \\
(C_{12}H_{23}O_2)-C \swarrow H
\end{array}
$$

e dall' acido cloroerucico, per azione dell' acido solforico, si dovrà formare un composto isomero del primo e non identico con esso poichè avrà una configurazione planosimmetrica [1]:

[1] Dall'acido beenolico per addizione, nel modo avanti indicato, di due molecole di acqua ed eliminazione successiva di una molecola di essa, non si può formare che un anidroacido di configurazione centrisimmetrica.

$$\begin{array}{l} C_8H_{17}-C-Cl \\ \qquad\quad \| \\ \quad H-C-(C_{18}H_{23}O_2) \end{array} \qquad \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad H \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_8H_{17}-C-Cl \\ \qquad\qquad\quad | \\ \quad H-C-(C_{12}H_{23}O_2) \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\; OH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \qquad\;\; Cl \\ \qquad\;\; | \\ H-C-C_8-H_{17} \\ \qquad\;\; | \\ H-C-(C_{12}H_{23}O_2) \\ \qquad\;\; | \\ \qquad\; OH \end{array} \qquad \begin{array}{l} H-C-C_8H_{17} \\ \qquad | \diagdown \\ \qquad | \;\; O \\ \qquad | \diagup \\ H-C-(C_{12}H_{23}O_2) \end{array}$$

Se però l'acido ossibeenico fondente a 83-84^0 è un acido chetonico, allora si dovrà evidentemente ottenere lo stesso composto, sia partendo dall'acido clorobrassidinico che dal cloroerucico.

È superfluo il far notare che l' anidroacido dovrebbe potersi sdoppiare negli stereoisomeri inversamente attivi, mentre che l'acido chetonico non contiene carbonio asimmetrico.

Mi propongo di continuare questo studio seguendo la via sopra tracciata e di esaminare l' azione dell' acido solforico su composti analoghi agli acidi clorobrassidinico e cloroerucico.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1893.

Sul comportamento del jodometilato di metiltetraidroisochinolina;

nota di ADOLFO FERRATINI.

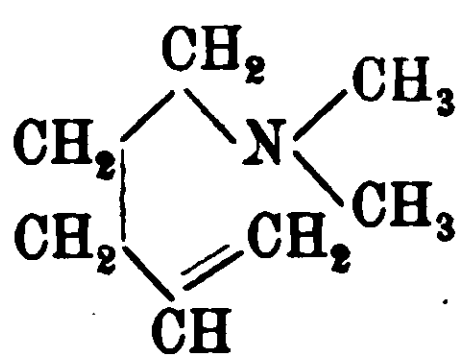
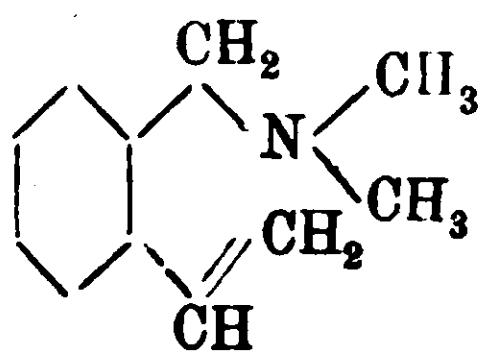
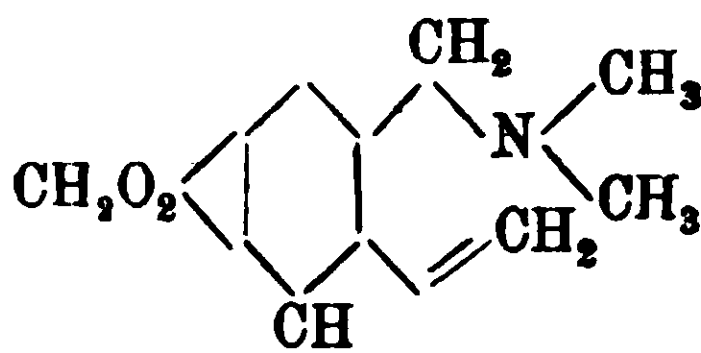
(*Giunta il 27 luglio 1893*).

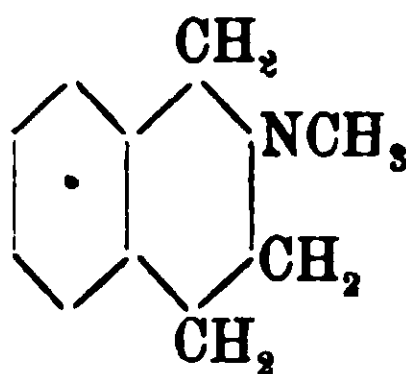
In un lavoro da me pubblicato lo scorso anno ([1]) dimostrai che per distillazione colla potassa del jodometilato della metiltetraidroisochinolina non si ha, come reazione principale, un comportamento analogo a quello del corrispondente composto della metiltetraidrochinolina di Feer e Königs ([2]), della metiltetraidrochinaldina di Möller ([3]), e dell' *n*-α-γ-trimetiltetraidrochinolina da me ottenuta dagli indoli ([4]). Gli idrati di questi composti si scindono per azione del calore in alcool metilico e nella base primitiva. Il modo uniforme di reagire di queste sostanze derivanti dalle chinoline idrogenate, può ricevere una probabile spiegazione, considerando che l'atomo di azoto in esse, è sempre legato al nucleo aromatico.

Nella tetraidroisochinolina l'atomo di azoto si trova invece tra due gruppi metilenici, come nella piperidina. Poteva quindi prevedersi, che per distillazione colla potassa del jodometilato della metiltetraidroisochinolina si avrebbe una reazione analoga a quella con cui Hofmann ottenne dal joduro di dimetilpiperidilammonio la dimetilpiperidina ([5]), la di cui costituzione fu poi riconosciuta dal Ladenburg ([6]).

Questo probabile modo di comportarsi fu da me preveduto fino dallo scorso anno; già allora dimostrai che distillando colla potassa il composto ammonico della metiltetraidroisochinolina, si ottiene una base che reagisce con joduro di metile formando un jodometilato, che è l'omologo superiore di quello della metiltetraidroisochinolina ([7]). La base ottenuta è probabilmente la *dimetiltetraidro-*

([1]) Gazz. chim. XXII, parte II, 422.
([2]) Berl. Berichte XVIII, 2388.
([3]) Liebig's Annalen 242, 318.
([4]) Gazz. chim XXII, parte II, 417.
([5]) Berl. Berichte XIV, 659.
([6]) Berl. Berichte XVI, 2057.
([7]) Gazz. chim. loco citato.

isochinolina od *ortovinildimetilbenzilammina*, analoga alla metilidroidrodrastinina di Freund ([1]) ed alla dimetilpiperidina di Hofmann,

dimetilpiperidina — dimetiltetraidroisochinolina od ortovinildimetilbenzilammina — metilidroidrastinina

Essa infatti è capace non solo di fissare, come fu detto, una nuova molecola di joduro di metile, ma di combinarsi ancora col bromo formando due prodotti la cui composizione non fu ancora posta bene in chiaro.

Metiltetraidroisochinolina

La tetraidroisochinolina purificata col metodo da me descritto lo scorso anno ([2]), passando attraverso il carbonato, bolle a 232° alla pressione di 763 mm. Metilizzandola col metodo noto si ottiene oltre al jodometilato di metiltetraidroisochinolina anche il jodidrato di questa base, e quello della tetraidroisochinolina inalterata. Per distillazione in corrente di vapore del prodotto della reazione trattato con potassa, distilla un miscuglio di tetraidroisochinolina, e di metiltetraidroisochinolina. Si riesce a separarle facendo gorgogliare nella soluzione eterea di questo miscuglio una corrente di acido carbonico umido, che reagisce solò colla base non metilata. Il carbonato cristallino raccolto sopra filtro fu disciolto in acido cloridrico diluito; la soluzione evaporata a b. m. lascia in-

([1]) Liebig's Annalen 271, 337; Berl. Berichte XXIV, 2730.

([2]) Gazz. chim. loco citato.

dietro un cloruro cristallino non deliquescente, che purificato, riprecipitandolo con etere dalla soluzione alcoolica, fonde esattamente a 195-197°, come hanno trovato Hoogewerff e von Dorp per il cloridrato di tetraidroisochinolina ([1]).

Dalla soluzione eterea filtrata, si ottiene per distillazione dell'etere un prodotto oleoso, che salifica con acido cloridrico diluito. Evaporando il solvente a b. m. rimane un cloridrato sciropposo, che, lasciato nel vuoto, si rapprende in massa solida deliquescente all' aria. Per aggiunta di cloruro platinico alla soluzione acquosa del cloridrato acidulata con acido cloridrico si ottiene un cloroplatinato, che si purifica facendolo bollire con alcool assoluto e cristallizzandolo dall'acqua fortemente acidulata con acido cloridrico. Fonde a 207-208° in un liquido bruno decomponendosi ([2]); una determinazione di platino condusse a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola :

$$(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4 .$$

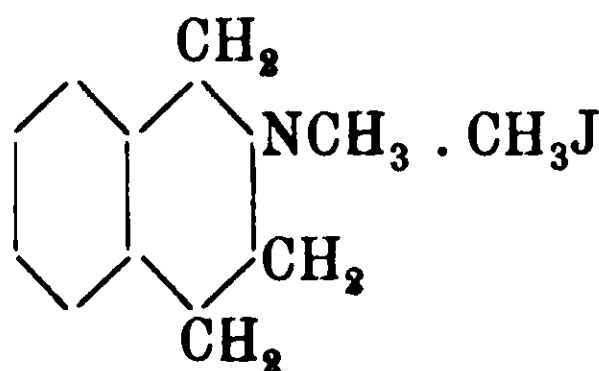
0,2052 gr. di sostanza secca nel vuoto diedero 0,0562 gr. di Pt.

In 100 parti :

	trevato	calcolato per $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$
Pt	27,39	27,62

La soluzione acquosa del cloridrato di metiltetraidroisochinolina riduce subito i sali d'oro, e con acido picrico in soluzione acquosa fornisce un picrato oleoso, che solidifica agitando in massa gialla. Cristallizzato dall'acqua bollente in parte si decompone mentre in parte si deposita allo stato cristallino; fonde a 148-150° dando un liquido scuro decomponendosi.

La metiltetraidroisochinolina reagendo col joduro di metile forma il jodometilato corrispondente,

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\text{—}NCH_3 . CH_3J\\ CH_2\text{—}CH_2\end{cases},$$

che fonde a 189° e che fu da me descritto lo scorso anno.

([1]) Recueil des travaux chimiques des Pay-Baa 5, 310.

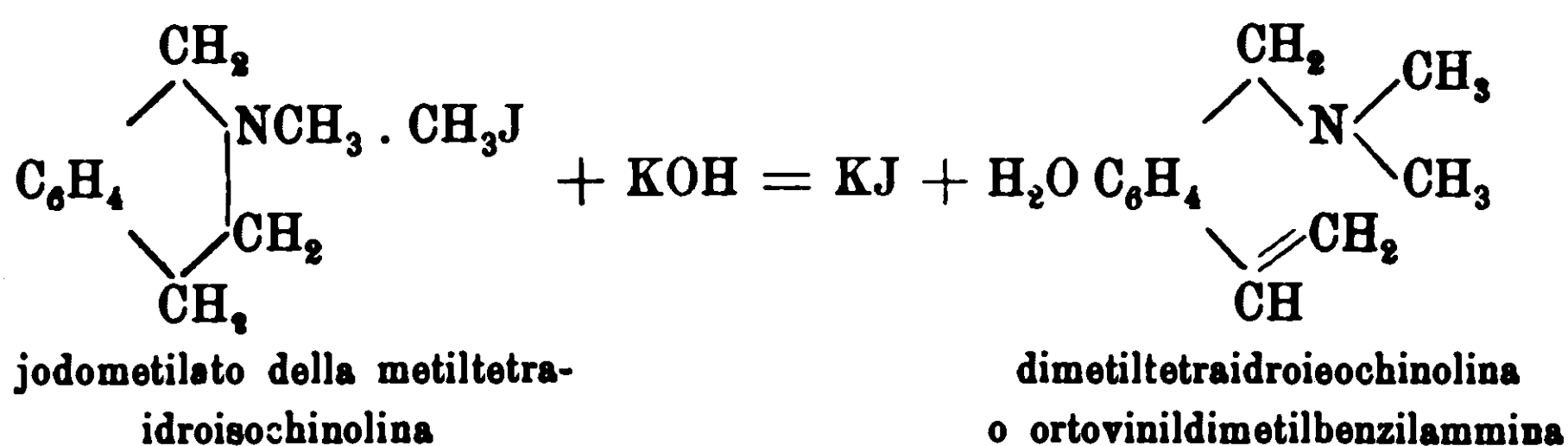
([2]) Il oloroplatinato più puro, ottenuto come si vedrà più avanti fonde a 208-209°.

Dieci gr. di questo prodotto purissimo furono distillati colla potassa seguendo le norme indicate nel lavoro più volte ricordato.

La reazione principale pare possa esattamente paragonarsi a quella che ottennero Hofmann [1], Ciamician e Magnaghi [2] e Freund [3] nella scomposizione dei jodometilati di metilpiperidina e di metilpirrolidina, e del clorometilato di idrastinina.

La reazione principale sarà quindi probabilmente espressa dalla seguente uguaglianza :

$$C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_2 - NCH_3 \,.\, CH_3J \\ CH_2 - CH_2 \end{array}\right. + KOH = KJ + H_2O + C_6H_4\left\{\begin{array}{l} CH_2 - N(CH_3)_2 \\ CH = CH_2 \end{array}\right.$$

jodometilato della metiltetraidroisochinolina — dimetiltetraidroisochinolina o ortovinildimetilbenzilammina

Lo stillato contiene quindi per massima parte questa base, mista a poca metiltetraidroisochinolina, che tende a formarsi in virtù di una reazione secondaria. La separazione delle due basi si compie facilmente tenendo conto del loro diverso modo di comportarsi col cloruro platinico. Trattando il miscuglio delle basi disciolto in acqua acidulata con acido cloridrico con il cloruro di platino, questo forma solo colla metiltetraidroisochinolina un cloroplatinato insolubile, già da me sopra descritto. Purificatolo fonde a 208-209°, cioè un grado sopra al punto di fusione prima dato.

Una determinazione di platino dette numeri che concordano colla formola :

$$C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4 \,.$$

0,1988 gr. di sostanza secca nel vuoto diedero 0,550 gr. di Pt.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{10}H_{14}NCl)_2PtCl_4$
Pt	26,66	27,62

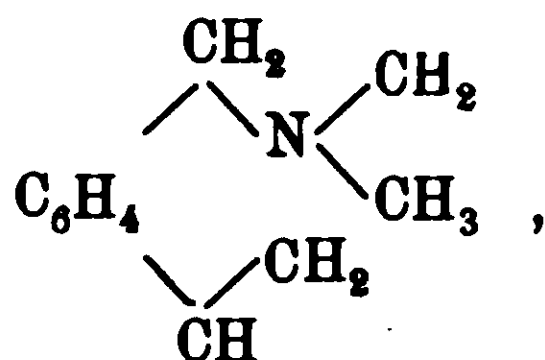
Il liquido filtrato contiene il cloroplatinato solubile dell'altra base

(1) Berl. Berichte XIV, 659.

(2) Gazz. chim. XV, 497.

(3) Liebig's Annalen e Berl. Berichte loco citato.

unitamente a cloruro di platino in eccesso. Questo si elimiua decomponendolo con idrogeno solforato; si filtra, si tratta con potassa, e si distilla in corrente di vapore. Distilla un prodotto oleoso, più leggiero dell' acqua, che molto probabilmente è l' ortovinildimetilbenzilammina o dimetiltetraidroisochinolina,

$$\begin{array}{ccccc} & CH_2 & & & CH_2 \\ / & & \backslash & N & / \\ C_6H_4 & & & & \backslash\, CH_3 \\ \backslash & & / & CH_2 & \\ & CH & & & \end{array} ,$$

che fu estratta dal liquido e seccata sulla potassa.

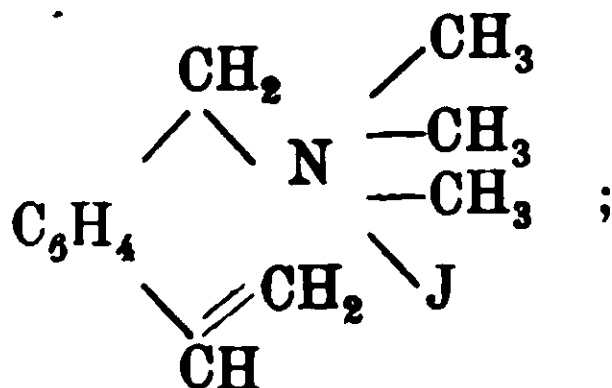
Sopra la soluzione di questa base nel solfuro di carbonio anidro si fece agire, goccia a goccia, ed a temperatura ordinaria, bromo discielto pure in solfuro di carbonio. Si osserva, con svolgimento di calore, la separazione di una massa gelatinosa, che a poco a poco agitando va rapprendendosi in massa solida giallastra. Il prodotto raccolto sopra filtro alla pompa, e cristallizzato dall' alcool assoluto è un bromidrato, ohe fonde a 108^0.

L'analisi dette numeri che si accostano alla formola :

$$C_{11}H_{14}NBr_3 \, . \, HBr \, .$$

Abbandonando a sè le prime acque alcooliche, da cui fu cristallizzato questo prodotto, si ottiene piccola quantità di un secondo composto bianco, cristallino, che fonde a 186^0.

Al jodometilato della dimetiltetraidroisochinolina che ha la formola bruta $C_{12}H_{18}NJ$ e che fu da me descritto come l' omologo superiore del composto ammonico della metiltetraidroisochinolina spetterà probabilmente la formola costitutiva,

$$\begin{array}{ccccc} & CH_2 & & & /CH_3 \\ / & & \backslash & N & -CH_3 \\ C_6H_4 & & & & -CH_3 \\ \backslash & & // & CH_2 & \backslash J \\ & CH & & & \end{array} ;$$

jodometilato della dimetiltetraidroisochinolina
o joduro di ortoviniltrimetilbenzilammonio

Sarebbe quindi analogo al jodometilato della metilidroidrastinina di Freund [1] e come quest'ultimo scaldato in tubo d'assaggio, svolge trimetilammina mentre la massa si carbonizza.

Distillato colla potassa seguendo le solite norme, unitamente allo svolgersi di trimetilammina, si ha una complicata reazione, che le piccole quantità di materiale di cui disponeva non mi permisero di studiare ulteriormente.

Una porzione di questo composto jodurato venne agitata in soluzione acquosa con cloruro d'argento precipitato di recente, sino a completa trasformazione. Del cloruro cristallino ottenuto evaporando il liquido filtrato studiai il *cloroplatinato.*

Cloroplatinato.

Trattando una porzione della soluzione acquosa del cloruro acidulata con acido cloridrico con cloruro platinico, si separa un prodotto giallo cristallino, che viene purificato ricristallizzandolo dall' acqua bollente. Fonde a 224^0 in liquido bruno decomponendosi.

Una determinazione di platino condusse a numeri concordanti con quelli richiesti dalla formola :

$$(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4 .$$

0,0811 gr. di sostanza secca nel vuoto diedero 0,0205 gr. di Pt.

In 100 parti :

	trovato	calcolato per $(C_{12}H_{18}NCl)_2PtCl_4$
Pt	25,28	25,59

Il *cloroaurato* giallo chiaro si ottiene parimenti decomponendo la soluzione acquosa del cloridrato, resa acida con acido cloridrico, col cloruro d' oro, cristallizzando il prodotto dall' acqua bollente. Fonde a 159-161^0 in liquido verde giallastro.

Ottenni anche l' idrato corrispondente al joduro per doppia decomposizione con ossido d'argento umido; il liquido filtrato abbandona per svaporamento nel vuoto un residuo sciropposo, che attira

(1) Liebig's Annalen 271, 339; Berl. Berichte XXIV, 2733.

l' acido carbonico dell' aria. Sciolto nell' acqua, dà eoo soluzione acquosa di acido picrico un picrato giallo chiaro cristallino, che fonde a 156-159°.

Bologna. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Luglio 1893.

Azione del cloruro di zolfo sull'acetilacetone;

nota di FRANCESCO MAGNANI.

(*Giunta il 27 luglio 1893*).

Per incarico avuto dal chiarissimo signor Dottor Angelo Angeli, assistente presso questo laboratorio, ho intrapreso lo studio del comportamento del cloruro di zolfo (S_2Cl_2) sull' acetilacetone. Dovendo interrompere le mie ricerche durante le ferie estive, pubblico brevemente in questa nota preliminare alcuni dei risultati fino ad ora ottenuti.

A 6 gr. (2 mol.) di acetilacetone ho aggiunto, agitando continuamente, 4 gr. (1 mol.) di cloruro di zolfo a piccole porzioni per volta. Incomincia subito una reazione assai viva ed il liquido si riscalda fortemente. Cessato lo sviluppo di acido cloridrico, al liquido ancora caldo si aggiunge acqua, ed allora si separa una sosostanza dapprima oleosa, ma che per raffreddamento si solidifica. Il prodotto della reazione si lava ripetutamente con acqua, si raccoglie su di un filtro, e, disseccato nel vuoto, si cristallizza dall'etere di petrolio bollente, dal quale, per raffreddamento, si deposita cristallizzato in ammassi lamellari colorati in giallo citrino; anche dopo averlo cristallizzato parecchie volte da questo solvente, non è possibile averlo perfettamente puro. Migliori risultati si ottengono facendogli allora subire alcune altre cristallizzazioni dall'alcool bollente, dal quale si separa in lamine cristalline colorate leggermente in giallo, che fondono fra 89 e 90°.

Le analisi [1] dottoro numeri che si avvicinano molto a quelli calcolati per la formula :

$$C_{10}H_{14}O_4S_2 \ .$$

[1] Queste analisi sono state fatto con materiale di diversa purezza; come si vede, purificando sempre più il composto, il carbonio, e l'idrogeno vanno crescendo, mentre lo zolfo diminuisce, avvicinandosi sempre più al valore teorioo.

I. gr. 0,2484 di sostanza dettero gr. 0,4168 di CO_2 e gr. 0,1170 di H_2O.

II. gr. 0,2434 di sostanza dettero, col metodo di Carius, gr. 0,4488 di $BaSO_4$.

III. gr. 0,2632 di sostanza dettero gr. 0,4422 di CO_2 e gr. 0,1274 di H_2O.

IV. gr. 0,2884 di sostanza dettero, col metodo di Carius, gr. 0,5258 di $BaSO_4$.

V. gr. 0,2234 di sostanza (ricristal. dall'alcool) dettero gr. 0,3758 di CO_2 e gr. 0,1128 di H_2O.

VI. gr. 0,2844 di sostanza dettero, col metodo di Carius, gr. 0,5164 di $BaSO_4$.

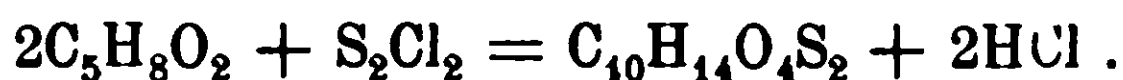
In 100 parti :

	trovato						calcolato per
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	$C_{10}H_{14}O_4S_2$
C	45,76	—	45,82	—	45,83	—	45,80
H	5,23	—	5,37	—	5,61	—	5,34
S	—	25,31	—	25,03	—	24,93	24,42

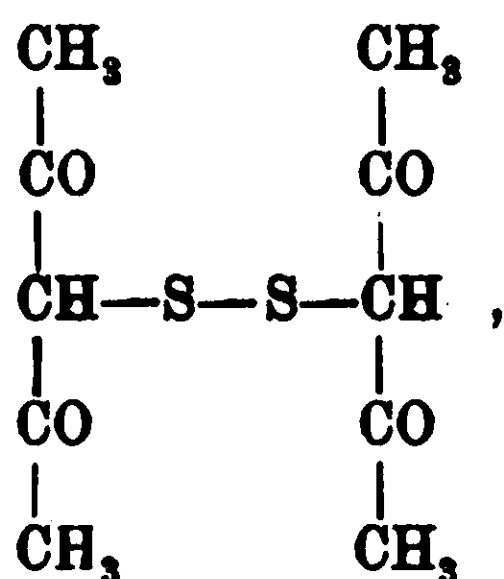
Per stabilire poi se il composto analizzato avesse realmente la formula semplice, oppure fosse un polimero, determinai la sua grandezza molecolare deducendola dall'abbassamento del punto di congelamento della sua soluzione benzolica, con il metodo di Raoult.

		Peso molecolare	
Concentrazione	Abbassamento	Trovato	Calcolato per $C_{10}H_{14}O_4S_2$
1,0165	$0^0,205$	267	
2,0225	$0^0,195$	265	262

Dai risultati analitici già riferiti, sembra quindi che la reazione fra acetilacetone e cloruro di zolfo, possa essere espressa dalla seguente equazione :

$$2C_5H_8O_2 + S_2Cl_2 = C_{10}H_{14}O_4S_2 + 2HCl .$$

Il nuovo composto da me ottenuto potrebbe essere considerato come il *ditiodiacetilacetone*, di costituzione analoga a quella del-

l' etere tioacetaoetico studiato da Buchka e Sprague ([1]) ed avere quindi la seguente formula di struttura:

$$
\begin{array}{ccccc}
CH_3 & & & & CH_3 \\
| & & & & | \\
CO & & & & CO \\
| & & & & | \\
CH & - & S - S & - & CH \\
| & & & & | \\
CO & & & & CO \\
| & & & & | \\
CH_3 & & & & CH_3
\end{array}
,$$

come tenderebbe a provarlo il suo comportamento colla idrossilamina e la fenilidrazina.

Azione dell' idrossilammina.

A gr. 1 della sostanza, sciolta in alcool, si aggiunge un grammo di cloridrato di idrossilammina e si bolle a ricadere per circa un'ora. Il liquido alcoolico viene ridotto a piccolo volume ed indi trattato con acqua; si separa una polvere biancastra, che, raccolta su di un filtro e seccata perfettamente, vien fatta cristallizzare dall'etere di petrolio.

Dalle soluzioni bollenti di etere di petrolio il nuovo composto si separa in cristalli aghiformi bianchi, riuniti a fascio, che dopo alcune cristallizzazioni fondono a 77-78°.

Sottoposto all'analisi dette numeri, ohe corrispondono sufficientemente a quelli calcolati per la formula di un diisossazolo

$$C_{10}H_{12}O_2N_2S_2 .$$

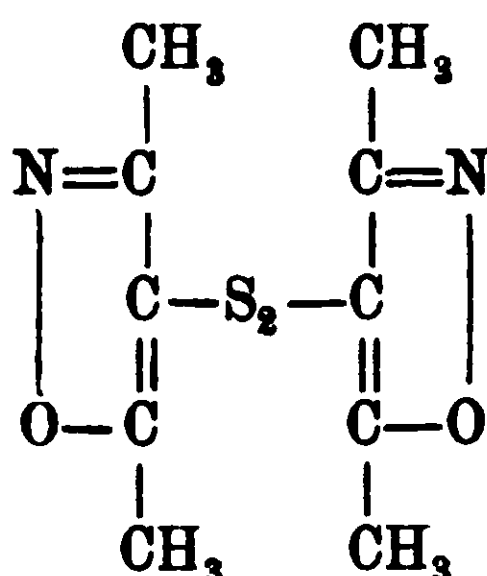
I. gr. 0,2488 di sostanza dettero 23,6 cc. di azoto, misurato a 21°,3 e a 757,8 mm.

II. gr. 0,2918 di sostanza dettero gr. 0,5394 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $C_{12}H_{12}O_2N_2S_2$
	I.	II.	
N	10,88	—	10,93
S	—	25,35	25,00

([1]) Berl. Ber. XXII, 2541.

Questo corpo, ammettendo la formula precedente per la sostanza primitiva, potrebbe avere la costituzione seguente :

Azione della fenilidrazina.

Grammi due della sostanza vennero sciolti a caldo in acido acetico glaciale e addizionati di 3 gr. di fenilidrazina, pure in soluzione acetica; si mantiene il tutto all'ebollizione per circa 5 minuti e dopo raffreddamento, aggiungendo acqua, si separa una materia semisolida, che dopo breve tempo si rapprende in una massa cristallina colorata in giallo arancio.

Per purificare questa sostanza conviene scioglierla nell' etere ordinario e raccogliere i cristalli, che si formano per evaporazione spontanea del solvente; questi, dopo alcune cristallizzazioni dall'etere di petrolio bollente, dal quale, per raffreddamento, si depositano in aghetti riuniti a mammelloni, fondono a 78-79°.

Le analisi dettero numeri che corrispondono a quelli calcolati per la formula di un dipirrazolo :

$$C_{22}H_{22}N_4S_2 \quad .$$

I. gr. 0,2144 di sostanza dettero gr. 0,5146 di CO_2 e gr. 0,1104 di H_2O.

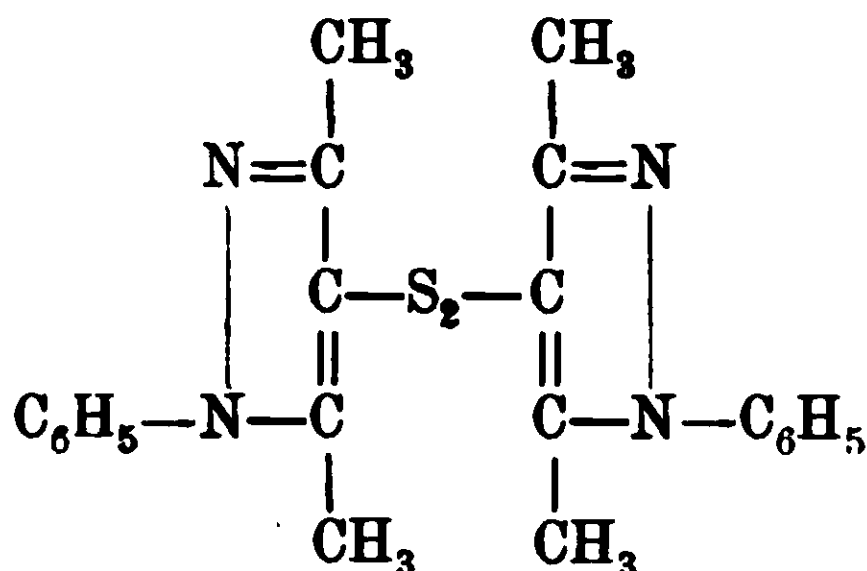
II. gr. 0,2128 di sostanza dettero 26,00 cc. di azoto, misurati a 24°,3 e 750,9 mm.

III. gr. 0,2800 di sostanza dettero, col metodo di Carius, gr. 0,3292 di $BaSO_4$.

In 100 parti :

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	$C_{22}H_{22}N_4S_2$
C	65,41	—	—	65,02
H	5,72	—	—	5,42
N	—	13,90	—	13,79
S	—	—	16,14	15,76

Analogamente a quanto dissi per il diisossazolo, a questo composto potrebbe competere l'analoga formula:

```
           CH3   CH3
            |     |
         N==C     C==N
         |  |     |  |
         |  C—S2—C   |
         |  ||    || |
C6H5—N—C     C—N—C6H5
            |     |
           CH3   CH3
```

Debbo far notare infine che nella reazione fra cloruro di zolfo e acetilacetone, oltre al ditiodiacetilacetone descritto, si formano piccole quantità di un composto maggiormente solforato, che fonde a 129° e che all' analisi dette numeri, che si avvicinano a quelli calcolati per la formula:

$$C_{10}H_{14}O_4S_3 \,.$$

I. gr. 0,2478 di sostanza dettero gr. 0,3744 di CO_2 e gr. 0,1076 di H_2O.

II. gr. 0,3036 di sostanza dettero, col metodo di Carius, gr. 0,7388 di $BaSO_4$.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per
	I.	II.	$C_{10}H_{14}O_4S_3$
C	41,20	—	40,81
H	4,82	—	4,76
S	—	33,42	32,65

Sebbene la quantità di zolfo trovata sia sensibilmente superiore a quella richiesta dalla suindicata formula, pure credo che questa corrisponda realmente al composto in questione, perchè sembra venire confermato dalle analisi dei suoi derivati, di cui mi occuperò in altra comunicazione.

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università, Luglio 1893.

Sulle proprietà basiche dei pirroli;

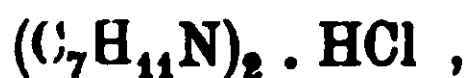
nota di G. CIAMICIAN e di C. U. ZANETTI.

(*Giunta il 15 luglio 1893*).

Le proprietà basiche del pirrolo e dei suoi derivati sono state recentemente oggetto di discussione ([1]), perchè la poca tendenza di questi corpi a combinarsi con gli acidi, ha servito di punto di partenza ad una ipotesi secondo la quale nel pirrolo e nei composti ad esso affini, l' atomo d' azoto imminico sarebbe impegnato per cinque valenze.

Prima di sottoporre ad un severo esame l' opportunità di tale ipotesi abbiamo creduto necessario determinare sperimentalmente se ed in quali condizioni i derivati del pirrolo sono in grado di formare composti salini con gli acidi.

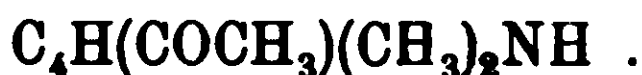
Si sa che i pirroli in genere vengono trasformati dagli acidi inorganici energici in prodotti resinosi, i quali sono con ogni probabilità dei polimeri molto complessi. La tendenza a polimerizzarsi è comune a tutti i derivati del grande gruppo furanico senza essere però una peculiare proprietà di questi corpi, perchè è noto come molti composti non saturi appartenenti ad altri gruppi di materie organiche la possiedano ugualmente. Facendo agire sui pirroli l'acido cloridrico con debite cautele, p. es. in soluzione di etere assoluto, Dennstedt ha potuto dimostrare rigorosamente la produzione di composti polimeri, ottenendo i *cloridrati del tripirrolo*, del *diisopropildipirrolo* e di altri ancora

$$(C_4H_5N)_3 \,.\, HCl \qquad\qquad (C_7H_{11}N)_2 \,.\, HCl \;,$$

i quali composti segnano, per così dire, un primo stadio di polimerizzazione, che conduce in fine alle resine del rosso di pirrolo.

Per arrivare alla soluzione del nostro quesito ci sembrò prima di tutto necessario evitare quei derivati del pirrolo, che vengono facilmente resinificati dagli acidi e che hanno tendenza a trasformarsi in polimeri. Abbiamo scelto perciò i *pirrilmetilchetoni*, in cui i gruppi acetilici danno al nucleo pirrolico stabilità e resistenza agli acidi.

([1]) Vedi Bamberger, Berichte, **24**, 1758; Ciamician, Ibid., **24**, 2122; Bamberger L. Annalen, **273**, 373.

Il nostro compito ci venne agevolato da una interessante osservazione del prof. Magnanini. Studiando l'azione dell'ammoniaca su quell'acido, che si forma dal levulinico per trattamento con anidride acetica, egli scoprì un nuovo derivato del pirrolo, a cui, in seguito a recenti esperienze ([1]), attribuisce a ragione la struttura dell'*αα'-dimetil-β-acetilpirrolo* :

$$C_4H(COCH_3)(CH_3)_2NH \ .$$

Questo pirrolo dà un *cloridrato* ben cristallizzato dalla formola :

$$C_4H(COCH_3)(CH_3)_2NH \ . \ HCl$$

poco solubile nell'acqua, il quale, sebbene venga da un eccesso di questa scisso per idrolisi, dà in soluzione cloridrica un *cloroaurato cristallino.*

In seguito a questa osservazione abbiamo tentato di salificare alcuni altri acetilpirroli e ci siamo completamente riusciti. La descrizione della parte sperimentale che si riferisce alla preparazione ed alle analisi di questi sali si trova in altra Nota; qui riporteremo soltanto le formole dei *cloroaurati* che si poterono sottoporre ad analisi :

Cloroaurato dell'αα'-dimetil-ββ'-diacetilpirrolo :

$$C_4(COCH_3)_2NH \ . \ HAuCl_4$$

Cloroaurato dell'αβ'-dimetil-α'β-diacetilpirrolo :

$$C_{10}H_{13}NO_2 \ . \ HAuCl_4 \ (^2)$$

Cloroaurato dell'αβ'-dimetil-α-acetilpirrolo :

$$C_4(COCH_3)H(CH_3)_2 \ . \ HAuCl_4$$

Cloroaurato di omoacetilpirrolo :

$$C_4H_2(COCH_3)(CH_3)NH \ . \ HAuCl_4 \ .$$

Tra gli acetilpirroli merita speciale menzione il primo, preparato

([1]) Rendiconti, serie 5ª, II, (1° sem.), pag. 278.

([2]) Zanetti, Rendiconti, 5ª serie, II, (1° sem.), pag. 325.

da uno di noi (Z.) [1] dal tetraacetiletane, perchè dotato di proprietà insolite nei derivati pirrolici. Stabile al grado di sciogliersi senza alterazione profonda negli acidi cloridrico e bromidrico fumanti esso dà un cloridrato facilmente solubile nell'acqua. Svaporando nel vuoto la soluzione cloridrica, questo sale rimane indietro in forma di aghi, privi di colore, deliquescenti, la di cui soluzione trattata con molt'acqua rigenera l'acetilpirrolo. La soluzione cloridrica anche diluita di esso, dà con cloruro d'oro un precipitato cristallino del cloroaurato. Nell' $\alpha\alpha'$-dimetil$\beta\beta'$-diàcetilpirrolo si ha una base la di cui azione alcalina è maggiore di quella della difenilammina.

Gli acetilpirroli non metilati sono basi più deboli; il diacetilpirrolo ordinario dà un cloroaurato soltanto in soluzione di acido cloridrico fumante ed è così facilmente dissociabile che non fu possibile analizzarlo con buon frutto.

Questi resultati ci indussero a fare dei tentativi di salificazione anche coi pirroli meno resistenti: cioè col pirrolo stesso e con i suoi omologhi. Sperimentammo il *pirrolo*, l'*n-etilpirrolo*, l' *α-metilpirrolo* e l'*αα'-dimetilpirrolo*. Naturalmente bisognava cercare possibilmente di impedire l'azione polimerizzante dell'acido cloridrico ed a questo scopo tutte le esperienze, che qui descriveremo, vennero fatte nel miscuglio frigorifero ordinario, cioè alla temperatura di 18–20° sotto lo zero. A questa temperatura l'acido cloridrico scioglie i pirroli senza apparente alterazione. Tutti i pirroli sperimentati si sciolgono abbastanza facilmente nell'acido al 10 % ad eccezione dell'n-etilpirrolo pel quale è necessario impiegare un acido più concentrato. Queste soluzioni hanno coi reattivi generali degli alcaloidi un comportamento normale, si ottengono cioè dei precipitati, che in alcuni casi sono cristallini e stabili ed hanno una ben determinata composizione.

Pirrolo.

La soluzione, perfettamente limpida è priva di colore in acido cloridrico al 10 % si comporta nel modo seguente:

Essa dà

coll'*acido fosfotungstico*: un precipitato bianco;

[1] Zanetti, " Sul tetraacetilene simmetrico ". Vedi Rendiconti.

coll'*acido fosfomolibdico:* un precipitato giallo, che tosto per riduzione si fa azzurro;

col *prussiato giallo:* un precipitato bianco e cristallino, su cui ritorniamo più avanti, della formola $(C_4H_5N)_4 . H_4FeC_6N_6$;

col *prussiato rosso:* un precipitato quasi nero, verdastro con riflessi metallici;

col *joduro mercurico potassico:* un precipitato bianco, che lentamente ingiallisce;

col *joduro cadmico potassico:* un precipitato bianco, solubile nell'eccesso del reattivo;

col *joduro di bismuto e potassio:* un precipitato rosso ranciato resinoso, che dopo qualche tempo prende consistenza e forma cristallina;

col *joduro potassico jodurato:* un precipitato oleoso rosso bruno.

Il cloruro di platino e quello d'oro non ingenerano in questa soluzione dei precipitati, sciogliendo però il pirrolo nell'acido cloridrico concentrato (d = 1,19) ed aggiungendo alla soluzione cloridrica ben raffreddata una soluzione cloridrica concentrata di cloruro d'oro, si forma tosto un precipitato giallo, che però subito annerisce per riduzione. Il cloruro di platino non precipita neppure la soluzione concentrata di pirrolo.

Tutte le reazioni ora accennate avvengono solamente con la soluzione cloridrica, la soluzione acquosa di pirrolo non dà precipitati.

Fra tutti questi sali merita speciale menzione quello ottenuto col prussiato giallo. Il composto si prepara trattando una soluzione satura di pirrolo nell'acido cloridrico al 10 % con una soluzione acquosa di prussiato giallo al 20 %. Si forma tosto un abbondante precipitato bianco, costituito da piccole squamette, alquanto solubili nell'acqua. Il prodotto venne lavato ripetutamente con acqua, seccato nel vuoto ed analizzato. Stando sull'acido solforico si colora a poco a poco in giallo e poi in un verdastro di cattivo aspetto. Il sale analizzato era giallo.

I. gr. 0,5214 di sostanza dettero gr. 0,0866 di Fe_2O_3.

II. gr. 0,1906 di materia svolsero 47 cc. d'azoto, misurati a 21° e 757 mm.

In 100 parti:

	trovato		calcolato per $(C_4H_5N)_4 . H_4Fe(CN)_6$
	I.	II.	
Fe	11,62	—	11,52
N	—	28,71	28,92

Il nuovo composto ha quindi la composizione del *ferrocianuro di pirrolo neutro.* Trattato con potassa non rigenera però il pirrolo, ma dà una materia biancastra, molle, resinosa, che a poco a poco diventa più consistente, colorandosi prima in roseo e poi in giallo.

n-Etilpirrolo.

Questo pirrolo non si scioglie nell'acido cloridrico al 10 per cento. La soluzione nell' acido cloridrico concentrato (d = 1,19) dà però ugualmente bene le seguenti reazioni :

col *cloruro platinico :* un precipitato giallo, che diventa verdastro;

col *cloruro aurico :* un precipitato giallo, che subito annerisce;

coll'*acido fosfotungstico :* un precipitato bianco;

coll'*acido fosfomolibdico :* un precipitato giallo, che rapidamente si riduce, colorandosi in verde ed in azzurro;

col *ferrocianuropotassico :* un precipitato bianco, cristallino della formola $(C_4H_4NC_2H_5)_4 . H_4Fe(CN)_6$;

col *ferrocianuropotassico :* un precipitato bruno-verdastro;

col *joduro mercuriopotassico :* un precipitato giallo pallido;

col *joduro cadmicopotassico :* un precipitato bianco, che passa poi al giallo;

col *joduro di bismuto e di potassio :* un precipitato rosso-ranciato assai stabile, che dopo qualche tempo assume aspetto cristallino;

col *joduro potassico jodurato :* un precipitato oleoso brunastro. — Oltre al sale ferro-cianidrico, l' etilpirrolo dà pure un joduro doppio col joduro di bismuto, che ha aspetto cristallino e che venne perciò studiato più attentamente. Quest' ultimo sale fu preparato versando il reattivo nella soluzione cloridrica di etilpirrolo raffreddata a —18°. Si forma tosto un bel precipitato giallo-ranciato, che dopo qualche tempo si fa cristallino. Per l' anilisi venne lavato e seccato nel vuoto. Il sale secco è colorato in rosso-arancio carico, si scioglie poco nell'acqua e nell'alcool a freddo, a caldo si scompone. L'analisi non dette però numeri molto esatti; il rapporto fra il bismuto ed il jodio è di 1 a 5. La formola più probabile sarebbe quindi :

$$2C_7H_9NHJ . BiJ_3 ,$$

ma noi la diamo con la massima riserva.

Il *ferrocianuro di etilpirrolo* venne preparato, come il corrispondente sale di pirrolo, impiegando una soluzione della base nell'acido cloridrico più concentrato. Il composto è bianco, cristallino, meno solubile nell' acqua del sale pirrolico ed ha una composizione a questo perfettamente corrispondente. Per l'analisi, il prodotto, ben lavato, venne seccato nel vuoto.

I. gr. 0,5352 di sostanza dettero gr. 0,0680 di Fe_2O_3.

II. gr. 0,1870 di sostanza svolsero 37 cc. di azoto misurati a 19° e 753,5 mm.

In 100 parti:

	trovato I.	trovato II.	calcolato per $(C_4H_4CN_2H_5)_4 . H_4Fe(CN)_6$
Fe	8,89	—	9,39
N	—	23,01	23,50

Anche questo composto non ripristina il pirrolo pèr trattamento con un alcali, ma dà invece una materia resinosa. Del resto anche dalla soluzione di etilpirrolo nell' acido cloridrico concentrato non si riottiene interamente inalterato il pirrolo, ma una sostanza in parte resinificata. Si vede perciò che nel salificare i pirroli è quasi impossibile evitare che avvenga contemporaneamente un processo di polimerizzazione. I derivati acetilici invece sono molto più resistenti, si salificano senza subire alterazione e possono riaversi interamente dai loro sali.

Metilpirrolo (Omopirrolo).

La soluzione di questo corpo nell'acido cloridrico al 10 per cento si comporta coi reattivi ordinari, come quella di pirrolo.

col *cloruro platinico*: non dà alcun precipitato;

col *cloruro aurico*: precipita in giallo, ma il cloroaurato si riduce immediatamente;

l'*acido fosfomolibdico*: dà un precipitato giallo, che tosto diviene azzurro per riduzione;

il *prussiato giallo*: produce un composto bianco cristallino alquanto più solubile nell'acqua dei precedenti;

il *prussiato rosso*: dà un precipitato verde;

il *joduro mercurico potassico*: dà un precipitato bianco;

il *joduro cadmico potassico :* dà del pari un precipitato bianco, solubile nell'eccesso del reattivo;

il *joduro di bismuto e potassio :* produce un bel sale cristallino, colorato in rosso-ranciato;

il *joduro di potassio jodurato :* da un precipitato oleoso, brunastro, come con gli altri pirroli.

αα'-Dimetilpirrolo.

Il metadimetilpirrolo, che bolle a 165-167° a 764,5 mm., si solidifica nel miscuglio frigorifero. Nell'acido cloridrico al 10 per cento, si scioglie meno facilmente del pirrolo, e da questa soluzione si riottiene, per trattamento con potassa, il dimetilpirrolo in gran parte inalterato.

La sua soluzione cloridrica si comporta in modo analogo alle precedenti :

col *cloruro d'oro :* vi produce un cloroaurato giallo, che a —18° è più stabile di quelli degli altri pirroli esaminati; dopo qualche tempo si colora in bruno per riduzione;

il *cloruro di platino :* non dà alcun precipitato;

l'*acido fosfotungstico :* dà un precipitato giallo chiaro;

l'*acido fosfomolibdico :* dà un precipitato, che immediatamente si colora in azzurro;

il *ferrocianuropotassico :* dà in soluzione concentrata un precipitato bianco cristallino, molto solubile nell'acqua;

il *joduro mercurico potassico :* dà un precipitato bianco;

il *joduro cadmico potassico :* produce un leggero intorbidamento della soluzione;

il *joduro di bismuto e di potassio :* dà un precipitato rosso-ranciato.

il *joduro di potassio jodurato :* produce la separazione di una sostanza brunastra e oleosa.

Tutte le esperienze descritte in questa Nota dimostrano che la maggior parte dei derivati del pirrolo possono formare dei sali. I pochi composti salini che erano noti fin'ora, cioè il cloroplatinato dell'*etere dietilico dell'acido αα'-dimetilpirroldicarbonico* [1] di L. Knorr,

[1] L. Knorr, Berichte, XXVIII, 1560.

quello dell'*n-etilen-αα'-tetrametildipirrolo* ([1]) ed i cloroplatinati degli *azopirroli* ([2]), non rappresentano un comportamento eccezionale di alcuni derivati del pirrolo, ma sono esempi del carattere generale di questi corpi. Si può dire che nella serie del pirrolo la salificazione è il fenomeno ordinario e che i sali dei prodotti di sostituzione del pirrolo, quando, per la natura dei radicali sostituenti, il nucleo fondamentale acquista una sufficiente stabilità [come nel caso dell'acetile, del carbossietile, del residuo benzolazoico (C_6H_5—N=N—)], hanno una composizione perfettamente normale.

L'esistenza di questi composti salini non è però sufficiente a dare una idea esatta intorno all'intensità delle proprietà basiche dei pirroli; i sali che si ottengono più facilmente sono, come s'è visto, insolubili nell'acqua ed è evidente che anche basi debolissime possano in queste condizioni formare dei sali stabili e di composizione bene determinata. Per arrivare a conoscere con sicurezza quale sia lo stato in cui si trova il pirrolo in soluzione p. es. di acido cloridrico non molto concentrato, erano necessarie perciò ulteriori esperienze.

È noto, per la legge fondamentale di van't Hoff sulle soluzioni e per le esperienze di Paternò ([3]), che il punto di congelamento di una soluzione acquosa di acido cloridrico non viene abbassato dalla presenza contemporanea di una base, quando questa non ecceda in quantità quella dell'acido necessario alla sua saturazione. Ora se i pirroli vengono salificati completamente dall'acido cloridrico diluito, il punto di congelamento di quest'ultimo non deve abbassarsi per l'aggiunta della baso. Questo non avviene e l'esperienza dimostra che nelle soluzioni dei pirroli negli acidi diluiti soltanto una piccola parte della base è salificata e che i sali solubili dei pirroli subiscono perciò in alto grado l'azione dissociante (idroliticamente) dell'acqua.

Essi sono basi molto deboli.

Noi abbiamo sperimentato col pirrolo, coll'αα'-dimetilpirrolo e col αα-dimetildiacetilpirrolo in soluzione di acido cloridrico normale.

([1]) C. Paal und Schneider, Berichte, XIX, 3157.
([2]) O. Fischer und E. Hepp, Ibid. XIX, 2251.
([3]) Gazz. chim. XXI, I, 112.

Ecco i risultati delle determinazioni :

Pirrolo.

P. di congel. dell'acido cloridrico normale : 3°,215 (scala arbitraria)
„ „ della soluzione al 0,737 % : 3 ,04 „ „
„ „ „ „ al 1,875 „ : 2 ,78 „ „
„ „ „ „ al 5,126 „ : 2 ,28 „ „

αα'-Dimetilpirrolo.

P. di congel. dell'acido cloridrico normale : 3°,215 (scala arbitraria)
„ „ della soluzione al 0,5914 % : 3 ,205 „ „
„ „ „ „ all'1,5176 „ : 3 ,20 „ „

Da queste cifre risulta che il dimetilpirrolo è più basico del pirrolo, però neppure in questo caso si formano sali stabili, peicbè aggiungendo alla soluzione cloridrica normale la base in quantità superiori a circa il 2 %, il punto di congelamento non viene ulteriormente abbassato, ma la base rimane *indisciolta,* allo stato *solido*, essendo insolubile nell'acqua alla temperatura del punto di congelamento dell'acido cloridrico normale. Naturalmente ciò avviene a concentrazioni inferiori a quella teoricamente necessaria alla completa saturazione dell'acido normale.

Un fenomeno perfettamente analogo si osserva col :

αα'-Dimetil-ββ'-diacetilpirrolo.

P. di congel. dell'acido cloridrico normale : 2°,890 (scala arbitraria)
„ „ della soluzione al 0,527 % : 2°,89 „ „

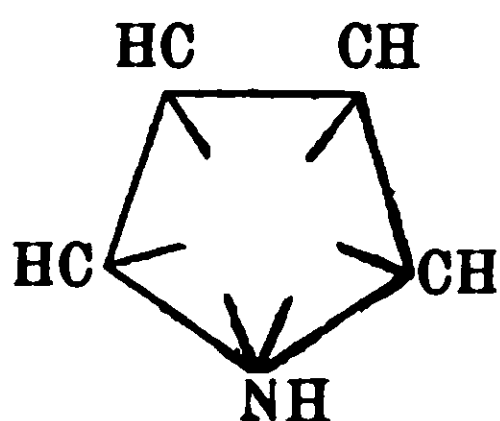
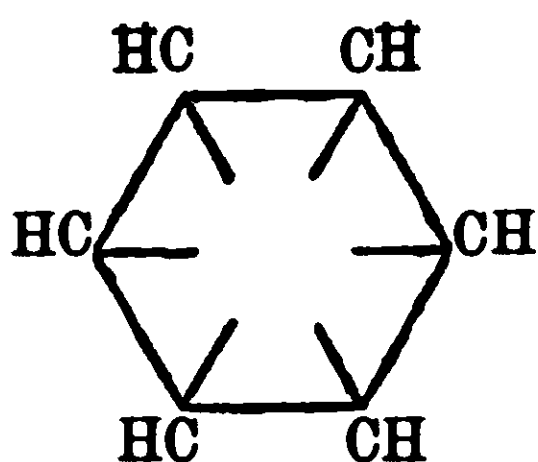
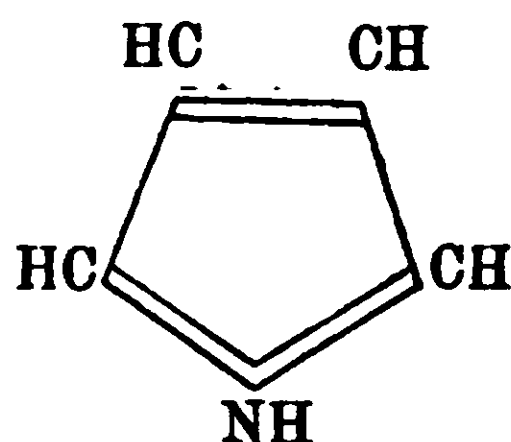
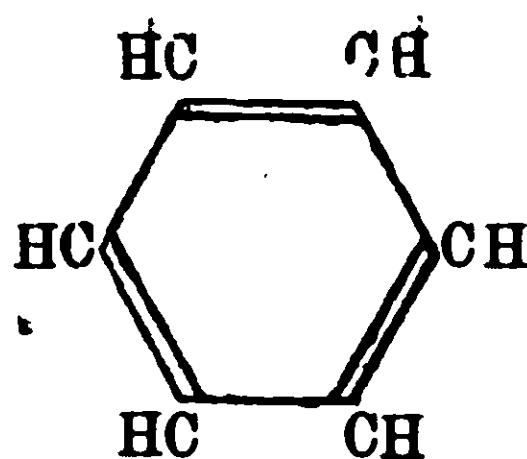
Aggiungendo a questa soluzione dell'altra base, anche in quantità inferiore a quella richiesta per la saturazione dell'acido normale, essa si scioglie a temperatura ordinaria, ma si separa inalterata al punto di congelamento del liquido.

Anche il dimetildiacetilpirrolo dunque non viene salificato completamente che dà un *eccesso* di acido cloridrico, quando il suo cloridrato si trova sciolto nell'acqua.

Questi sono i fatti, si domanda ora : la spiegazione di essi richiede una nuova ipotesi come quella ideata dal Bamberger, che

cioè l' atomo di azoto nel pirrolo sia impegnato per tutte le sue cinque valenze? A noi sembra di no e crediamo che una simile supposizione non presenti alcun vantaggio e sia perciò inopportuna.

I derivati del pirrolo hanno in media una azione alcalina, che non è certo inferiore a quella della difenilammina, i di cui sali perdono per lavamento con acqua tutto l'acido (Hofmann). Ora si sa, che i radicali aromatici tolgono all'ammoniaca, quando ne sostituiscono gli idrogeni, gran parte delle sue proprietà alcaloidiche, e sebbene non si possa dare spiegazione esatta di questo fatto, pure si può certamente asserire, che le proprietà basiche di una ammina saranno tanto più compromesse quanto più sarà sviluppato il carattere aromatico nei radicali in essa contenuti. Il carattere aromatico o, come si potrebbe dir meglio, il carattere fenico di un radicale organico si manifesta, secondo una felice definizione di V. Meyer, nella facilità con cui gli idrogeni di esso vengono sostituiti da elementi o complessi negativi, come sarebbero gli alogeni, il carbossile, l'acetile, il residuo nitrico, il solfonico ecc. Sotto questo riguardo certamente nessun residuo organico ha proprietà feniche così pronunciate come il gruppo tetrolico " C_4H_4 " del pirrolo. Per citare fra i tanti fatti notissimi quelli più rilevanti, basti ricordare che l'acetile vi può essere introdotto per semplice ebollizione con anidride acetica e che gli alogeni (e fra questi anche il jodio) ne sostituiscono a temperatura ordinaria tutti gli idrogeni con la massima facilità. Nella piridina invece, che è costituita pure in modo simile al benzolo, gli idrogeni vengono sostituiti molto a stento ed è forse alla mancanza di caratteri fenici molto spiccati, che si deve attribuire la forte azione basica di questo corpo. Non è certo dunque per il difetto di proprietà alcaline che si potrà ammettere nell'anello del pirrolo l'esistenza dell'azoto pentavalente, perchè infine non è soltanto con le formolo di struttura, nè coll' indeterminato significato fisico delle valenze, che si può esprimere o spiegare i caratteri e le funzioni chimiche dei corpi organici.

Nel concetto di Bamberger l'ipotesi dell'azoto pentavalente dovrebbe però servire specialmente a rappresentare l'analogia di costituzione dell' anello benzolico con quello del pirrolo, del tiofene e degli altri composti eterociclici.

Formolo centriche — Formole a legami doppi

A queste formolo si può muovere prima di tutto la seguente obbiezione fondamentale. I legami doppi e quelli centrici o diagonali sono stati inventati per l'unico scopo di mettere in accordo la formola del benzolo e quelle dei composti non saturi in genere con la ipotesi, assai probabile, della costante tetravalenza dell'atomo di carbonio nelle sostanze organiche. Per l'azoto una simile necessità non esiste, anzi i fatti dimostrano, che rispetto a carbonio ed a idrogeno l'azoto si comporta *sempre* come trivalente ed è soltanto nei composti salini che entrano in funzione tutte e cinque le sue atomicità. Se esistessero dei composti come i seguenti :

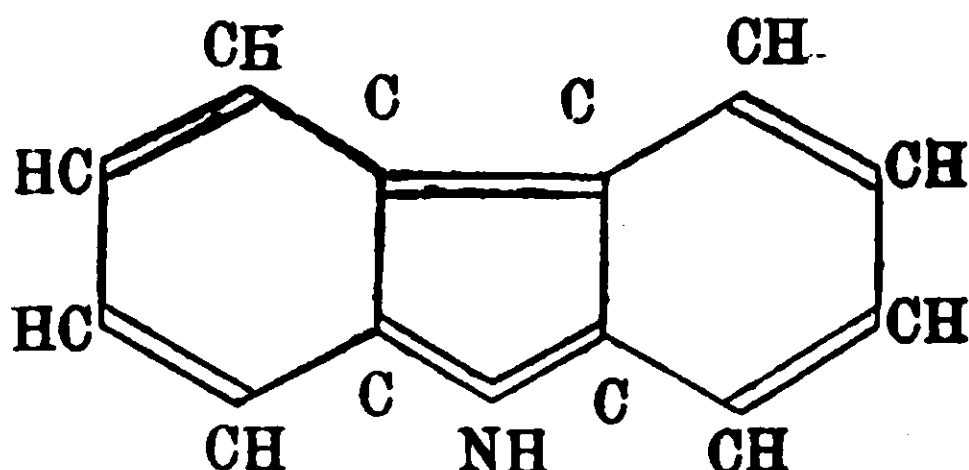
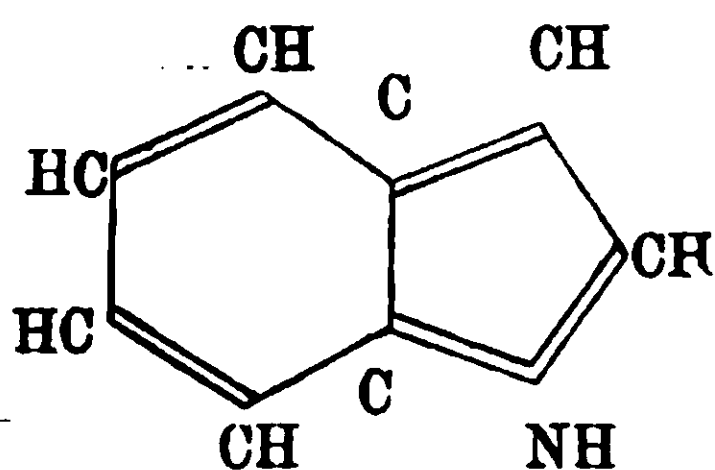
$$C(CH_3)_3 \qquad \text{oppure} \qquad CH_3$$

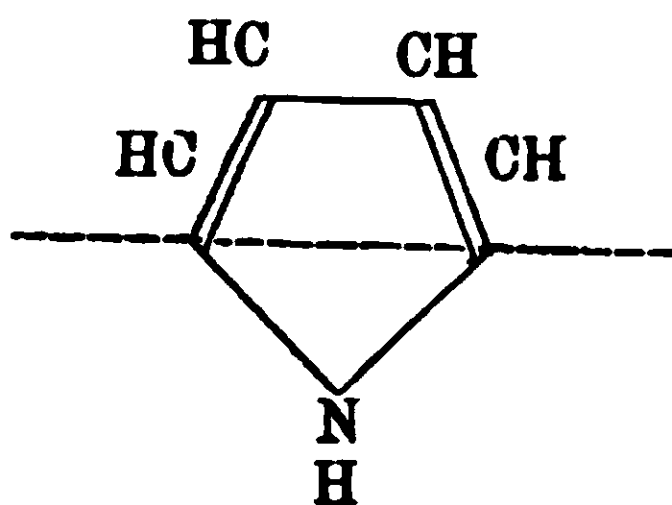
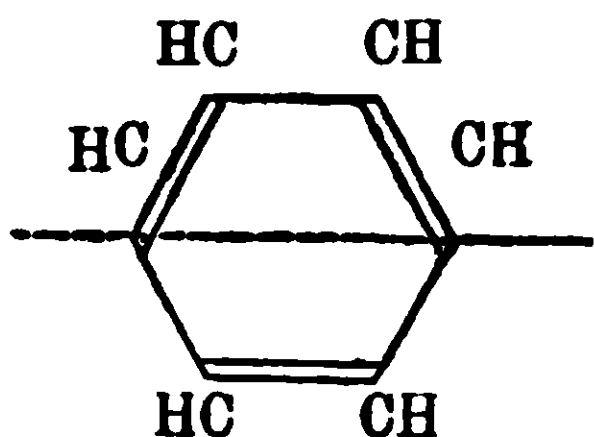
allo stato libero, certo nessuno penserebbe ad ammettere legami doppi, centrici o diagonali nel benzolo.

Ma anche trascurando queste considerazioni, le formole di Bamberger ci sembrano insostenibili per altre ragioni. Le formole centrico, pare, abbiano già fatto il loro tempo, lo stesso Baeyer, che le immaginò per esprimere uno stato limite, di massima stabilità, nel benzolo ([1]), sembra inclinato ora ad abbandonarle ([2]) ed il recente interessante lavoro di W. Marckwald ([3]) dimostra che per

([1]) Berl. Berichte, XXIII, 1285.
([2]) Liebig's Annalen, 269, 177.
([3]) Ibid., 274, 331.

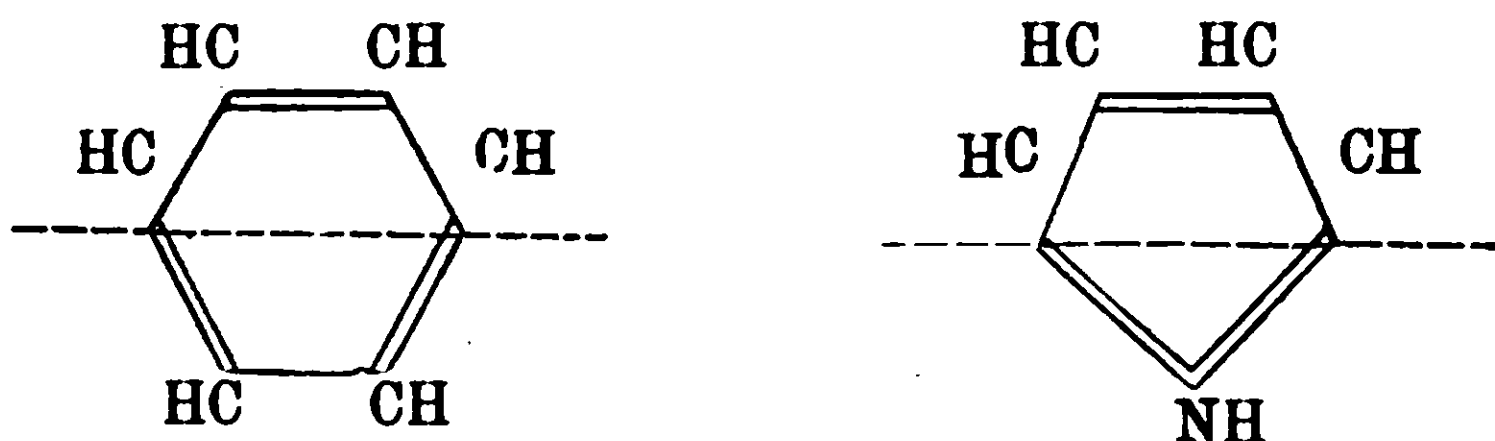
la chinolina e la naftalina nè le formole centriche, nè quelle diagonali possono rendere ragione di certi fatti di fondamentale importanza.

Volendo ammettere l'azoto pentavalente nel pirrolo, la nuova formola proposta dal Bamberger [1], verrebbe a corrispondere a quella del benzolo di Kekulé coi tre doppi legami. Però è facile avvedersi, che anche in questo modo l'anello pirrolico coll'azoto pentavalente non è ammissibile. Accettando questa disposizione di legami fra azoto e carbonio, l'indole ed il carbazolo sarebbero da rappresentarsi con le seguenti due formole:

in cui gli anelli benzolici appariscono profondamente modificati come nei derivati biidrogenati del benzolo. Queste formole sono perciò tutt'altro che probabili.

A noi sembra che l'analogia dell'anello pirrolico con quello benzolico ed il difetto di spiccate proprietà alcaline nel primo possano trovare espressione sufficiente, anche nella formola ordinaria del pirrolo, con l'azoto trivalente. Comparando quest'ultima con quella del benzolo secondo Kekulé, si nota che i due anelli sono formati da un radicale " C_4H_4 " comune ad entrambi

e da un radicale bivalente, che è in un caso il gruppo " C_2H_2 "

(1) Vedi Liebig's Annalen, 273, pag. 374.

e nell'altro l'immino " NH ". Questi due gruppi sono perfettamente equivalenti, perchè ciascuno di essi possiede due valenze latenti che, come le altre quattro dell'anello completo, hanno ordinariamente poca tendenza a rendersi manifeste.

Secondo Bamberger invece l'analogia fra le formole del pirrolo e del benzolo verrebbe considerata da un altro lato. Oltre al radicale comune " C_4H_4 " vi sarebbe il gruppo tetravalente " C_2H_2 ", a cui corrisponderebbe l'immino " NH ", tetravalente anch'esso.

A noi sembra che la vecchia formola generalmente usata rappresenti i fatti sperimentali in modo soddisfacente e dia ragione del comportamento chimico del pirrolo, nel limite concesso alle formole di struttura, senza bisogno di nuove ipotesi, che non trovano appoggio in nessun altro fatto all'infuori di quelli per cui furono ideate.

Il carattere peculiare dell'immino pirrolico non è dunque la sua tetravalenza, l'azoto in esso è trivalente come sempre, ma le sue altre due valenze, che nelle ammine ordinarie sono pronte a manifestarsi, si trovano in uno stato latente come quelle che formano i due doppi legami fra i quattro atomi di carbonio del radicale tetrolico " C_4H_4 ".

Bologna. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università. Luglio 1893.

Sul peso molecolare del nitrato mercuroso col metodo crioscopico;

di F. CANZONERI.

È stato lungamente discusso se al cloruro mercuroso dovesse spettare la formola doppia o la semplice. Ed invero dopo le espe-

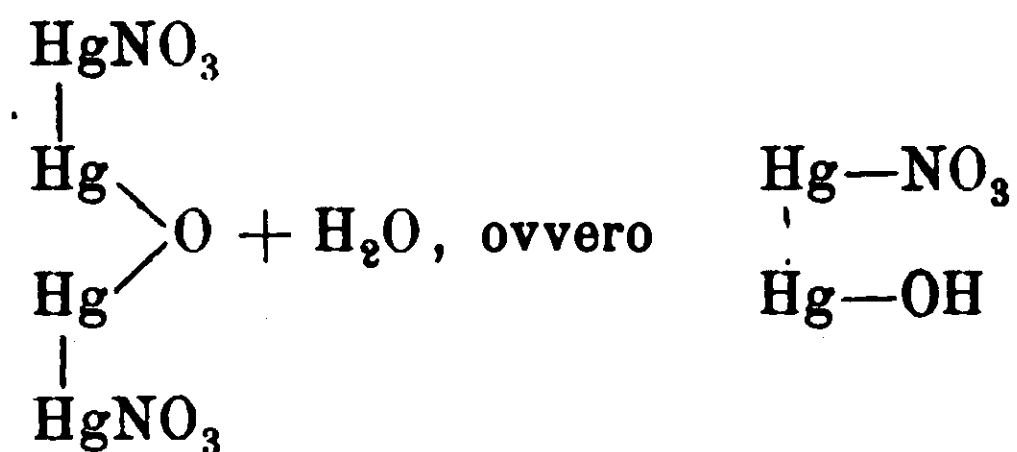
riènze di Odling (J. pr. ch. **26**, 416) e Debray (C. R. LXXXIII, 330), i quali dimostrarono che alla temperatura di 440° il calomelano si dissocia in Cl_2Hg e mercurio, le determinazioni della densità di vapore di questo sale, che erano state eseguite da Mitscherlich prima (Trans. Ac. Lincei V. 3ª Serie), e poscia da Deville e Troost (Ann. de Ch. et phy. T. **55**, pag. 105), non ebbero più alcun valore, ed erano necessarie nuove esperienze per risolvere la quistione.

A questo scopo, nel 1881, riusciva il Prof. Fileti (Gazz. ch. XI, 341), istituendo delle esperienze in condizioni tali da impedire la dissociazione e deducendo per la densità di vapore del calomelano il valore 8,30 (aria = 1), che conduce alla formola: *ClHg*.

Posto ciò, l'ipotesi più naturale sarebbe stata quella di ammettere che tutti i composti mercurosi avessero pure una formola semplice.

Al nitrato mercuroso p. e. si avrebbe dovuto assegnare la formola $HgNO_3$.

Ciò non ostante considerazioni di altra natura, come l'isomorfismo dei due cloruri ClHg e Cl_2Cu_2, del quale ultimo V. e C. Meyer (Ber. 1879 p. 1116) determinarono la densità di vapore, da una parte, d'altra parte il comportamento del nitrato neutro verso l'acqua, per la quale dà origine ad un nitrato basico della formola;

$$\begin{matrix} HgNO_3 \\ | \\ Hg \\ \\ Hg \\ | \\ HgNO_3 \end{matrix} \!\!> O + H_2O, \text{ ovvero } \quad \begin{matrix} Hg-NO_3 \\ | \\ Hg-OH \end{matrix}$$

etc., hanno fin'ora indotto i chimici ad ammettere per il nitrato mercuroso piuttosto la formola $Hg_2(NO_3)_2$, come si rileva dai lavori di Mitscherlich (Ann. Pog. IX, 387), Gerhardt (Ann. **72**, p. 74 e C. R. XXVI, 432) e Marignac (Ann. ch. et Phy. (3) **27**, 352).

In questo stato di cose ho creduto opportuno poter fornire una prova fondata per decidere del peso molecolare del nitrato mercuroso, applicando il metodo di Raoult.

Per raggiungere lo scopo, non conoscendo altro solvente del

nitrato mercuroso che le soluzioni acquose di acido nitrico, ho ricorso a queste per le mie esperienze.

Determinato esattamente il punto di congelazione di una soluzione di acido nitrico. di concentrazione nota, vi ho disciolto un dato peso di quel sale ed ho determinato il punto di congelazione della nuova soluzione.

Due casi erano da aspettarsi: 1° che il punto di congelazione fosse rimasto lo stesso trovato per la soluzione nitrica primitiva, e ciò sarebbe avvenuto nel caso in cui il nitrato mercuroso e l'acido nitrico avessero dato origine a un composto molecolare (sale acido), come avviene p. e. fra anilina ed HCl, I_2 e IK (Gazz. ch. XXI, 110) etc, secondo le deduzioni a cui è arrivato il Prof. Paternò nell' applicare la legge di Raoult alla soluzione d'importanti quesiti; 2° che si fosse abbassato il punto di congelazione, e in questo caso, siccome le varie sostanze sciolte insieme nella stessa quantità di un solvente seguono ciascuna indipendentemente la legge di Raoult (C. R. XCVI), dall'abbassamento del punto di congelazione osservato avrei potuto calcolare l'abbassamento molecolare dovuto al nitrato mercuroso.

La esperienza ha confermato questa seconda ipotesi, come d'altronde era da prevedersi per la seguente ragione:

Il nitrato mercuroso pertanto non si scioglie nell'acqua, perchè questa vi si combina per fornire un nitrato basico. Però se s'impedisce la formazione del sale basico, colla presenza dell' acido nitrico, che tende a distruggerlo non appena formatosi, il nitrato mercuroso si sarà reso solubile.

Vèngo ora all'esperienze.

Ho preparato, da una parte, tre soluzioni di acido nitrico nell'acqua distillata, delle seguenti concentrazioni:

I.	gr.	6,30	di HNO_3	%
II.	„	1,26	„ „	„
III.	„	0,35	„ „	„

e ne ho determinato rispettivamente il coefficiente di abbassamento e l'abbassamento molecolare.

A) Un termometro di Baudin, adoperato nelle mie esperienze, segnava $-0^{0},02$ per il punto di congelazione dell'acqua distillata.

	Conc.	P. C.	Coef. di abb.	Abb. mol. per HNO_3
I.	6,3	— 3,77	0,59	37,17
II.	1,26	— 0,76	0,58	36,54
III.	0,35	— 0,22	0,57	35,34

Il Raoult trovò per l'abbassamento molecolare dell'acido nitrico 35, 8. (C. R. XCVI, 1654).

D'altra parte ho preparato del nitrato mercuroso col solito metodo (Marignac l. c.). Cessata la prima reazione ho filtrato il liquido acido, che pel raffreddamento lasciò depositare dei grossi prismi monoclini appiattiti a base romboidale, i quali separati, polverizzati e seccati fra carta, presentarono il punto di fusione a 70°, ch'è quello del nitrato mercuroso neutro idrato.

Farò osservare che per la preparazione di questo sale è necessario mettersi nelle migliori condizioni, poichè, in certi casi, basta aver scaldato la soluzione, o averla fatta digerire con mercurio, perchè cristallizzino insieme al neutro dei nitrati basici differenti.

1). Gr. 9,0678 di sale idrato, lasciati per 2 giorni nel vuoto, in presenza di H_2SO_4, perdettero gr. 0,592 di H_2O. L'acqua calcolata per gr. 9,0678 e per la formola $Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ (Marignac, l. c.), sarebbe di Gr. 0,582.

2). Gr. 0,6306 di sale anidro disciolti in soluzione nitrica, furono trattati con 50 c. c. di soluzione $\frac{N}{10}$ di ClNa. La massa fu agitata fortemente durante venti minuti, quindi filtrata e lavato il precipitato ripetute volte con acqua calda.

La soluzione neutralizzata prima con soda e titolata quindi con soluzione di $AgNO_3$ $\frac{N}{10}$, conteneva ancora cc. 26,2 di soluzione $\frac{N}{10}$ di ClNa: erano dunque spariti cc. 23,80 di detta soluzione, corrispondenti a gr. 0,475 di mercurio — Cioè $^0/_0$ Hg = 75,40.

Per la formola $Hg_2(NO_3)_2$ si richiede:

$$Hg = 76,30\ ^0/_0$$

Mi assicurai inoltre, che la soluzione da cui erasi separato il cloruro mercuroso conteneva solo delle tracce di mercurio.

Per le esperienze crioscopiche sciolsi le quantità di sale anidro

qui sotto notate in 100 grammi di ciascuna delle soluzioni acide II e III, escludendo la I perchè troppo concentrata, e ne determinai il coefficiente di abbassamento, ripetendo le letture tre volte e ottenendo numeri che non differivano tra loro che di $\frac{1}{100}$ di grado.

Userò le stesse notazioni II e III che corrispondono alle due soluzioni nitriche.

	Conc.	P. c.	Dif.	C. di ab.	Abbassamento molecolare per $Hg_2(NO_3)_2$	Abbassamento molecolare per $HgNO_3$
II.	0,97	— 0,84	0,08	0,082	42,9	21,48
III.	0,65	— 0,27	0,05	0,077	40,34	20,37

Come si vede, ho sempre adoperato quantità di nitrato mercuroso di molto inferiori delle equivalenti alla quantità di acido nitrico esistente nel solvente, e ciò perchè non restasse il dubbio che la molecola doppia si potesse scindere in due, combinandosi l'una all'acido nitrico senza modificare il punto di congelazione, e fornendo l'altra un punto di congelazione dovuto alla molecola semplice.

Passando ora alla discussione di questi risultati si presenta una domanda: Quale scegliere, per il nitrato mercuroso, fra i due abbassamenti molecolari? Il primo (media 41,6), o il secondo (media 20,9)?

Per rispondere a questa obiezione basta ricordare alcune delle conclusioni a cui è arrivato il Raoult nella serie dei lavori sulla legge di congelazione delle soluzioni, da lui pubblicati dal 1882 in poi.

Infatti, vediamo prima di tutto che il Raoult nell'esporre la sua legge generale (C. R. XCV, 1032) dice: che l'*abbassamento normale* per l'acqua è compreso fra 33 e 43. *Gli acidi e le basi forti, la maggior parte dei sali alcalini, alcalino-terrosi e terrosi, presentano un abbassamento molecolare compreso fra questi limiti. Solo gli acidi e le basi deboli, le sostanze organiche, il solfato di Mg e qualche altro sale, presentano un' abbassamento molecolare di quasi la metà del precedente (media 18, 5).* Nel nitrato mercuroso quindi non avremmo ragione di trovare una eccezione, tanto più che l'abbassamento molecolare del nitrato di argento (34), isomorfo col nitrato mercuroso, e gli abbassamenti molecolari del $Pb(NO_3)_2$

(37,4), $Ca(NO_3)_2$(45,9) etc. (Zeit. für phy. che. II, 488) conducono ad ammettere un abbassamento molecolare analogo pel nitrato mercuroso.

Il Raoult inoltre (C. R. CI, 1058), per determinare l'atomicità di un metallo nei nitrati, stabilisce le due formule $A \times E = 35$; $A \times E = 22,5$ in cui A è il coefficiente di abbassamento ed E il peso del sale neutro che contiene un'equivalente di acido nitrico: " *Se il prodotto A × E si avvicina a 35, si deve ritenere il metallo* " *come monoatomico, se invece si avvicina a 22,5 il metallo sarà bia-* " *tomico* ".

Ora nel caso nostro essendo $A \times E = 20,9$ ne dobbiamo inferire che il mercurio funziona da bivalente, e se il mercurio funziona da bivalente nel sale disciolto, ciò può solo spiegarsi coll'ammettere che la formola del nitrato mercuroso sia doppia: $HgNO_3$
|
$HgNO_3$.

Non appena mi sarà possibile mi propongo estendere queste ricerche alla determinazione del peso molecolare del Cu_2Cl_2 in soluzione cloridrica, come pure di studiare l'influenza di soluzioni diluitissime sulla determinazione crioscopica di questi sali a doppia molecola. Debbo intanto ringraziare pubblicamente il Prof. Oliveri il quale, coll'usata cortesia, mi ha permesso eseguire nel suo laboratorio l'esperienze che sono state oggetto di questa Nota.

Palermo. Istituto Chimico della R. Università; settembre 1891.

Azione di alogenochetoni su tiouree e sul tiocarbammato ammonico;

di G. MARCHESINI.

(*Giunta il 10 agosto 1893*).

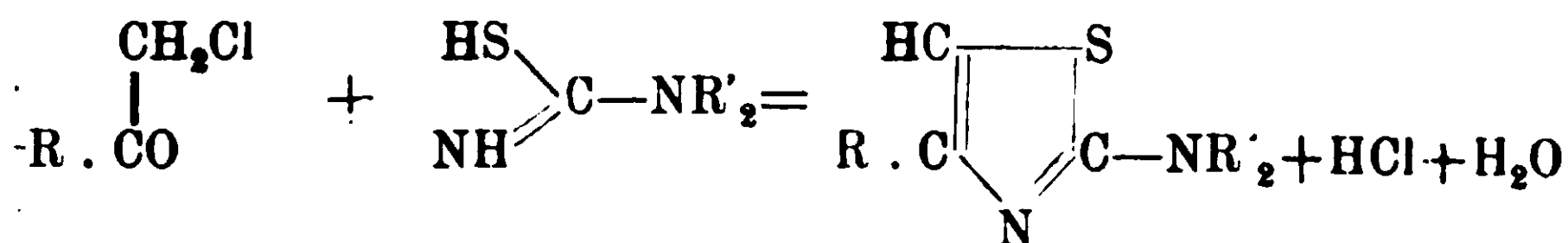
Le esperienze fatte da Traumann [1] sopra la condensazione di tiouree cogli α-alogenochetoni od aldeidi per potere decidere se

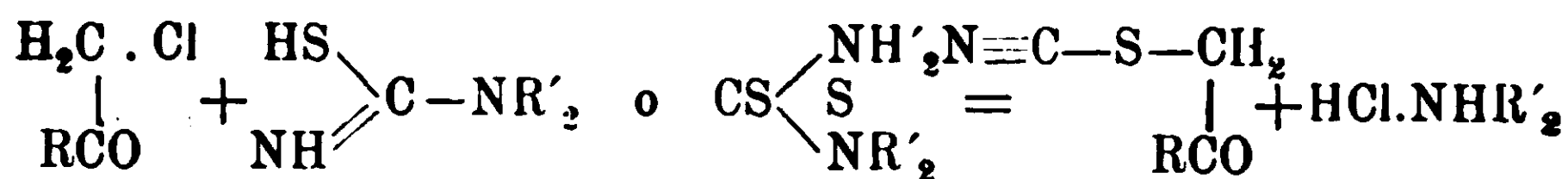
[1] Berichte d. deut. chem. Gesellsch., t. XXII, Ref. p. 19; Liebig's Annalen, t. 249, p. 31.

nella formazione dell'anello tiazolico la reazione desse come prodotto finale un ammidotiazolo od un immidotiazolina non condussero a definire la questione.

Traumann facendo agire tiouree monoalchiliche e dialchiliche simmetriche su detti composti alogenati ottenne i monoalchil- e dialchil-derivati tiazolici, facendo giustamente osservare che si doveano avere i veri dialchilammidotiazoli colle tiouree bisostituite asimmetriche che da lui non poterono essere ottenute per l'azione della xantogenammide sulla dimetilammina.

In seguito, da ricerche fatte su questo argomento, P. Spica e G. Carrara [1] credettero poter dedurre che l'azione tra le tiouree bisostituite asimmetriche e gli alogenochetoni piuttosto che nel senso indicato dalla equazione seguente:

$$\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ R.CO \end{array} + \begin{array}{c} HS \diagdown \\ NH \diagup \end{array} C-NR'_2 = \begin{array}{l} HC \text{———} S \\ \| \qquad\quad | \\ R.C \diagdown \quad \diagup\!\!\diagup C-NR'_2 \\ \qquad N \end{array} + HCl + H_2O$$

andasse nel senso dell'altra equazione:

$$\begin{array}{c} H_2C.Cl \\ | \\ RCO \end{array} + \begin{array}{c} HS \diagdown \\ NH \diagup \end{array} C-NR'_2 \quad o \quad CS \begin{array}{l} \diagup NH'_2 \\ \langle\, S \\ \diagdown NR'_2 \end{array} = \begin{array}{c} N \equiv C-S-CH_2 \\ | \\ RCO \end{array} + HCl.NHR'_2$$

Più tardi G. Mazzaron [2] facendo agire sopra il cloruro dell'acido dibenziltiocarbammico (clorotiondibenzilammina) l' NH_3 in soluzione alcoolica ottenne la vera dibenziltiourea asimmetrica f. a 133-134°, identica a quella che il Salkowski [3] avea ottenuto riscaldando per parecchie ore a 141° in bagno ad olio il solfociauato di dibenzilammina. Io mi servii appunto della tiourea preparata con quest' ultimo metodo per farla réagire col bromoacetofenone, ed esporrò qui i risultati avuti; così pure esporrò quelli avuti da questo e tiourea dibenzilica simmetrica.

(1) Atti del R. Istituto Veneto, ser. VII, t. II, p. 220.
(2) Gazz. chim., t. XXIII, p. 37.
(3) Berl. Ber., t. XXIV, p. 2724.

Azione di dibenziltiourea asimmetrica e bromoacetofenone.

Pesi equimolecolari di dibenziltiourea asimmetrica e bromoacetofenone li ho messi a reagire riscaldando a b. m. per circa un'ora in presenza di alcool in apparecchio a ricadere. Lasciando poi raffreddare ottenni una sostanza, che purificai facendola cristallizzare replicate volte dall'alcool acquoso. Così purificata si presenta cristallizzata in aghi bianchi f. a 106°. È insolubile in acqua; discretamente solubile in alcool ed etere; la soluzione alcoolica ha reazione leggermente alcalina, e dopo averla acidificata con acido nitrico, non precipita con soluzione alcoolica di $AgNO_3$. Fusa con carbonato sodico e nitro, e lisciviata la massa con acqua, non dà reazione coi sali di argento. Da un saggio fatto col sodio risultò che la sostanza contiene azoto e solfo.

Sottoposta all'analisi quantitativa la sostanza mi ha dato i risultati seguenti :

I. gr. 0,271 di sostanza diedero gr. 0,7755 di CO_2 e gr. 0,145 di H_2O.

II. gr. 0,307 di sostanza diedero gr. 0,871 di CO_2 e gr. 0,165 di H_2O.

III. gr. 0,323 di sostanza diedero gr. 0,9175 di CO_2 e gr. 0,170 di H_2O.

IV. gr. 0,3192 di sostanza bruciata col processo Dumas e misurando l'azoto coll'azotometro Schiff, diedero cc. 21 di azoto a 16^0 essendo la pressione ridotta a $0^0 = 760$ mm.

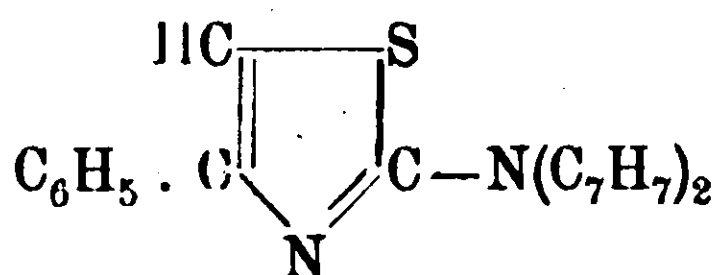
E calcolando per 100 parti :

	I.	II.	III.	IV.
Carbonio	78,04	77,37	77,46	—
Idrogeno	5,94	5,97	5,84	—
Azoto	—	—	—	7,80

Queste composizioni centesimali corrispondono con quelle del derivato fenildibenzilamidotiazolico che richiede per 100 parti :

Carbonio	77,52
Idrogeno	5,61
Azoto	7,86

e che secondo le vedute di Traumann dovrebbe essere l' α-fenil-μs-dibenzilammidotiazolo e quindi avere la formula:

$$\begin{array}{c} HC\!=\!\!=\!\!=\!S \\ C_6H_5 . C \qquad C-N(C_7H_7)_2 \\ N \end{array}$$

Detta sostanza non si salifica con HBr, e per trattamento con soluzione acquosa di KOH dà un prodotto che estratto con etere f. a 85-86°, che mi riservo di studiare.

Azione di dibenziltiourea simmetrica con bromoacetofenone.

Pesi equimolecolari di dibenziltiourea simmetrica e bromoacetofenone sciolti a caldo in piccola quantità di alcool, li ho mescolati, riscaldando a b. m. Lasciando raffreddare ed evaporare l' alcool lentamente, ottenni una sostanza che, dopo purificazione mediante ripetute cristallizzazioni dall' alcool acquoso, feci ricristallizzare dall'alcool caldo.

Si presenta in cristalli voluminosi, incolori e trasparenti, che appartengono al sistema monoclino (1) e fondono a 173°. È pochissimo solubile in acqua, solubilissima in alcool, e la soluzione precipita con soluzione alcoolica di $AgNO_3$; anco dopo fusione con carbonato sodico e lisciviazione con acqua dà precipitato con $AgNO_3$. Anche questo prodotto contiene solfo e azoto. Trattato con soluzione di potassa, ed estraendo poi con etere si ha per evaporazione di questo, una sostanza che purificata per ripetute cristallizzazioni dall' alcool acquoso si presenta in aghi f. a 66-67°; è solubile in alcool ed etere; la soluzione ha reazione alcalina e nemmeno dopo fusione con carbonato sodico, dà reazione col $AgNO_3$: salificata con HBr dà nuovamente il prodotto fusibile a 173°. Come si vede

(1) Lo studio cristallografico di questo composto venne cortesemente assunto dall'illustre prof. Panebianco, il quale, riservandosi di pubblicarlo altrove e completo, ha comunicato per ora che le forme mostrate dai cristalli sono le seguenti: (110), $(11\bar{1})$, (011), (001), (100), $(20\bar{1})$, con sfaldatura difficile secondo la base: 001. Colgo questa occasione per porgere vivi ringraziamenti al ch.mo prof. Panebianco, che volle fornirmi le indicate notizie.

dunque, non si forma in questo caso, come per la dibenziltiourea asimmetrica, la base libera, bensì il bromidrato.

All'analisi queste sostanze fornirono i seguenti risultati :

Sostanza fusibile a 173°.

I. gr. 0,596 di sostanza sciolta in alcool e precipitata con soluzione alcoolica di $AgNO_3$ diedero gr. 0,2555 di AgBr.

II. gr. 0,2725 di sostanza diedero gr. 0,632 di CO_2 e gr. 0,1235 di H_2O.

III. gr. 0,2225 di sostanza diedero gr. 0,5175 di CO_2 e gr. 0,107 di H_2O.

E per 100 parti :

	trovato			calcolato par
	I.	II.	III.	$C_{23}H_{21}N_2SBr$
Bromo	18,24	—	—	18,03
Carbonio	—	63,25	63,43	63,15
Idrogeno	—	5,03	5,30	4,80

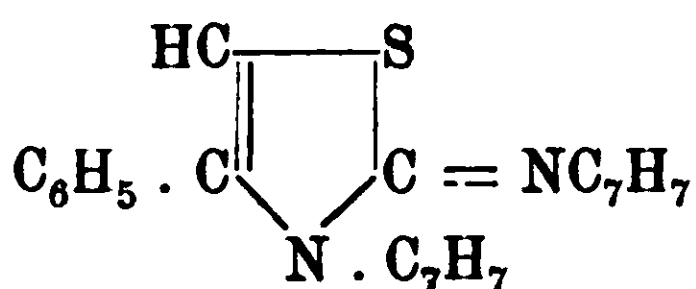
Sostanza fusibile a 66-67°.

Gr. 0,2110 di sostanza bruciata col metodo Dumas e misurando l' azoto coli' azotometro Schiff, diedero cc. 14,6 di N a 19° essendo la pressione ridotta a 0° = mm. 761,8.

E per 100 parti :

	trovato	calcolato per $C_{23}H_{20}N_2S$
N	8,14	7,86

Questi rapporti centesimali corrispondono con quelli dati dalla sostanza avuta per l' azione della dibenziltiourea asimmetrica. Si tratta quindi in questo caso d' un isomero, che, secondo quanto dice Traumann, dovrebbe essere l' α-fenil-n-benzil-μs-benzilimidotiazolina ed avere la formula :

```
          HC——S
          ‖    |
C6H5 . C      C = NC7H7
          \  /
           N . C7H7
```

Il diverso comportamento di questi composti con l' HBr, con soluzione di potassa e con gli altri reagenti non mi hanno potuto dare finora alcun dato sulla vera loro costituzione chimica. Ed è questo che in seguito mi propongo di studiare.

In modo simile alla tiourea agiscono cogli alogenochetoni i rodanmetalli. Si origina dapprima il rodanchetone che per assorbimento di acqua dà il carbamintiochetone, e questo perdendo una molecola di acqua dà l'ossitiazolo.

In una mia recente memoria ([1]) ho confermato esatto il modo d'interpretare la reazione nella formazione di un ossitiazolo dato da Hantzsch e Weber ([2]), seguendo un altro processo sintetico di preparazione per quanto riguarda il fenilcomposto, ora esporrò i risultati avuti studiando l'azione del tiocarbammato ammonico sul cloracetone.

Azione di tiocarbammato ammonico sul cloracetone.

Fatta la soluzione acquosa di tiocarbammato ammonico e quella alcoolica del cloracetone lasciando in leggiero eccesso di tiocarbammato, le ho raffreddate con miscuglio di neve e sale; e così a freddo versai la soluzione di tiocarbammato in quella del cloracetone, mantenendo sempre bassa la temperatura. Non ho osservato alcun indizio di reazione. Levai quindi la bevutina dal miscuglio frigorifero ed ho messo in apparecchio a ricadere riscaldando a b. m. per circa un' ora. Lungo la reazione si svolge un po' di H_2S. Lasciato raffreddare, non ebbi depositata alcuna sostanza; la soluzione da incolora avea assunto un colorito rosso vinoso. Evaporato l'alcool a b. m. ebbi un residuo che, sciolto in etere, decolorai con carbone animale. Per evaporazione della soluzione eterea ebbi una sostanza bianca, splendente, cristallizzata in aghi f. a 98°; solubile in acqua, alcool ed etere.

All'analisi m'ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,3983 di sostanza diedero gr. 0,6145 di CO_2 e gr. 0,1725 di H_2O.

([1]) Atti Ist. Ven., 1892, p. 803; Gazz. chim., t. XXII,

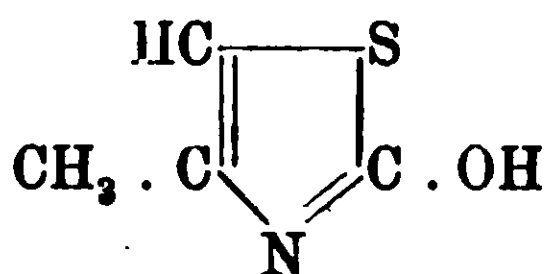
([2]) Liebig's Annalen, t. 249, p. 5.

II. gr. 0,3398 di sostanza diedero cc. 34,6 di azoto a 20°, essendo la pressione ridotta a 0° = 757,6 mm.

Calcolando per 100 parti si ha:

	I.	II.
Carbonio	42,07	—
Idrogeno	4,81	—
Azoto	—	11,87

Questa composizione centesimale corrisponde con quella dell' α-metil-μs-ossitiazolo:

```
      HC———S
      ‖    |
CH3 . C    C . OH
       \  //
        N
```

avuto anco da Arapides [1] per azione di $Ba(SCN)_2$ su cloracetone e recentemente da Tcheniac [2], che richiede per 100 parti:

Carbonio	41,73
Idrogeno	4,34
Azoto	12,17

e che presenta caratteri coincidenti con quelli della sostanza da me avuta.

Come si vede non potei qui ottenere il prodotto intermedio carbamintiochetone che avevo ottenuto invece esperimentando col bromacetofenone. Probabilmente le condizioni di temperatura non erano opportune per la stabilità del composto chetonico e questo appena formato si trasformava in composto tiazolico.

Padova Laboratorio di chim. farm. della R. Università, febbrajo 1893.

---

(1) Ivi.

(2) Beri. Ber., t. XXV, p. 3649.

Intorno allo spettro di assorbimento delle soluzioni di alcuni cromoossalati della serie bleu;

nota di G. MAGNANINI e T. BENTIVOGLIO.

(*Giunta l'11 agosto 1893*).

Le esperienze descritte in questa Nota fanno parte di una estesa ricerca, attualmente in corso in questo Laboratorio, e riguardante lo studio degli spettri di assorbimento, e l'intensità della estinzione, delle soluzioni dei sali colorati.

Mentre, in generale, il colore delle differenti sostanze è una proprietà di indole eminentemente costitutiva, perchè non direttamente collegata alla natura degli elementi contenuti (1), si osserva che gli acidi, le basi, e particolarmente i sali formano una speciale categoria di corpi per i quali la colorazione è determinata dalla presenza di taluni elementi, le cui combinazioni, quando corrispondono ad un medesimo grado di ossidazione, hanno colori identici ovvero assai somiglianti (2).

Questo fatto, già noto da moltissimo tempo, è stato oggetto di uno studio particolare fatto dall' Ostwald (3), e sul quale uno di noi richiamò l'attenzione in una nota presentata poco fa all'Accademia dei Lincei (4). La spiegazione, di questo comportamento speciale dei sali colorati, deve risiedere secondo l' Ostwald nella dissociazione elettrolitica. I fatti esposti da uno di noi, con uno studio sugli spettri di assorbimento dei violurati, dimostrano invece che la dissociazione non esercita nessuna influenza sull'assorbimento luminoso.

(1) . . . . così si osserva che le numerose sostanze coloranti artificiali e naturali sono formate da quei medesimi elementi : carbonio, ossigeno, idrogeno, azoto, . . . che formano tutta una serie più numerosa di sostanze incolore; nessuna relazione esiste fra la composizione chimica e il colore, la causa del quale si vorrebbe frequentemente rinvenire in certe particolarità di costituzione, senza però che si sieno trovate ancora leggi sicure ed esatte.

(2) Così presentano analoga colorazione azzurra le soluzioni acquose dei sali di rame, mentre per es. le soluzioni dei sali di nichelio presentano una colorazione verde che è differente da quella di altri sali, quali per es. i cromati che pure assomigliano tra loro.

(3) " Ueber die Farbe der Jonen. " Zeit. f. Phys. Ch.

(4) Seduta del 30 aprile 1893

Ricercando perciò di trovare una plausibile spiegazione per questo speciale comportamento, non ancora abbastanza studiato, degli elettroliti colorati; noi abbiamo esaminato collo spettroscopio e collo spettrofotometro, assieme ad altre sostanze anche soluzioni di alcuni cromoossalati, e precisamente di quelli di potassio, di sodio e di ammonio, i quali essendo sali molto solubili presentano il vantaggio di potere venire esaminati in soluzione concentrata. L'Ostwald il quale nella sua Memoria citata si è occupato di questi corpi, trova che per soluzioni diluite contenenti rispettivamente ciascuna lo grammi-jone $(C_2O_4)_3Cr$ per un volumo di 330 litri, ed adoperando uno strato di soluzione dello spessore di 5 cent., si hanno spettri di assorbimento identici; ciò che l'Ostwald spiega colla quasi completa dissociazione di questi sali alle considerevoli diluizioni sperimentate.

Frattanto è comparso un lavoro del sig. W. Lapraik [1] del quale ci pervenne fino ad oggi solamente la recensione [2], ed in cui è fatto cenno della identità degli spettri dei cromoossalati. Quel lavoro, che non abbiamo ancora letto, ci costringe a rendere noti i risultati non ancora completi, ai quali siamo pervenuti collo studio di questi sali.

Noi abbiamo trovato prima di tutto che i cromoossalati hanno un identico spettro di assorbimento non solamente in soluzione diluita, come esige l'ipotesi di Ostwald, ma anche in soluzione concentratissima; inoltre che l'aspetto di questo spettro è indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica. Noi abbiamo esaminato, con uno spettroscopio di Duboscq, soluzioni contenenti ciascuna quantità dei differenti sali, corrispondenti al grammi-atomo di cromo per un volume di 2 litri [3], e facendo assorbire la luce [4] da uno strato di soluzione dello spessore di $^1/_2$ mm.; gli spettri identici all'occhio per l'intensità e la posizione delle bande, raccolti in una camera fotografica hanno anche dato eguale impressione sopra una lastra sensibile.

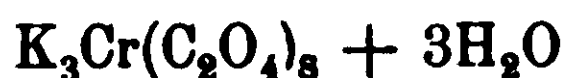
[1] Journal f. pr. Ch. 47, 305, 342, 1893.

[2] Zeit. f. phys. Ch., vol. XI, fasc. 5 pubblicato il 30 maggio 1893, Referate.

[3] Gr. 243,5 di $K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$; gr. 233 di $Na_3Cr(C_2O_4)_3 + 4\,^1/_2\,H_2O$; gr. 212 di $(NH_4)_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$; per litro.

[4] Lampada Auer.

Cromoossalato di potassio

$$K_3Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$$

Preparato per doppia decomposizione col mezzo del cromoossalato di bario e solfato potassico; purificato per cristallizzazioni dall'acqua. Lo studio della conducibilità elettrica in soluzione diluita, e del punto di congelamento delle soluzioni di cromoossalato di potassio, fatto da W. Kistiakowsky [1], hanno condotto al risultato che questa sostanza è un sale complesso, il quale in soluzione molto diluita si trova sdoppiato elettroliticamente secondo lo schema

$$K_3 \mid Cr(C_2O_4)_3$$

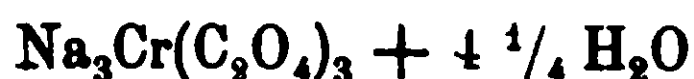
Col mezzo dello spettrofotometro di Hüfner noi abbiamo determinato l'assorbimento, in differenti posizioni dello spettro, delle soluzioni di cromoossalato di potassio contenenti la grammimolecola $K_3Cr(C_2O_4)_3$ in un volume di soluzione eguale a 2 litri. In causa del potere assorbente molto considerevole, noi abbiamo dovuto adoperare uno strato sottile di soluzione, servendoci di un parallelepipedo Schulze dello spessore di un millimetro.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nel seguente specchietto, dove sotto λ, in lunghezza di onda, sono segnate le differenti posizioni dello spettro esaminate, sotto φ i valori degli angoli dei due nicol, quello obbiettivo e quello oculare, e sotto α si trovano finalmente i coefficienti di estinzione calcolati colla formula $\alpha = -2 \log \cos \varphi$, tenuto calcolo del diminuito spessore del parallelepipedo di Schulze:

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	55°,5	4,828	662-652	64°,2	7,226
670-660	59°,1	5,788	654-644	68°,1	8,566

(1) "Die wässerigen Lösungen von Doppelsalzen". Zeit. f. phys. Ch. VI, 97.

Cromoossalato di sodio

$Na_3Cr(C_2O_4)_3 + 4\ ^1/_4\ H_2O$

Preparato per azione del solfato sodico sul cromoossalato di bario, e purificato per cristallizzazione dall'acqua.

La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di cromoossalato di sodio, alla temperatura di 25°, ha dato i risultati contenuti nella seguente tabella: dove v sono in litri i volumi di soluzione contenenti la grammimolecola [1] e λ sono le conducibilità elettriche espresse in unità di mercurio e moltiplicate per 10^7; μ_v sono poi le conducibilità elettriche molecolari ottenute moltiplicando i valori rispettivi di V:

V	λ	μ_v	V	λ	μ_v
2	57,7	115	100	1,67	267
20	10,1	203	1000	0,332	332
40	5,64	226	5000	0,0672	336
80	3,10	248	10000	0,0337	337

Osservando l'andamento dei valori μ_v si vede dunque che il cromoossalato di sodio si comporta come un sale complesso, non decomponibile nei sali semplici anche alle estreme diluizioni. Il valore massimo della conducibilità elettrica in soluzione diluitissima $\mu_\infty = 337$ dimostra che per un volume $V = 10000$ tutte le molecole di cromoossalato di sodio si trovano completamente dissociate in quattro joni che sono Na, Na, Na, e $Cr(C_2O_4)_3$; infatti questo valore di μ_∞ è in accordo colle determinazioni che Kistiakowsky ha fatto per la velocità propria all'jone $Cr(C_2O_4)_3$ [2]. Nelle soluzioni più concentrate la dissociazione è più piccola: p. es. nella soluzione $V = 2$ non solamente si osserva che al massimo la terza parte circa delle molecole è dissociata nei quattro joni, ma che molto

(1) Abbiamo assunto i pesi molecolari più semplici, corrispondenti ad un solo atomo di cromo.

(2) Ibid., pag. 107.

probabilmente si avranno joni più complessi corrispondenti ad altri schemi di dissociazione :

$$Na \mid Na_2Cr(C_2O_4)_3 , NaNa \mid NaCr(C_2O_4)_3$$

Senza dubbio dunque, nella soluzione $V = 2$ il cromoossalato di sodio si trova in uno stato il quale, per rapporto alla dissociazione elettrolitica, è assai differente da quello in cui il cromoossalato si trova nelle soluzioni $V = 20$, $V = 40$, . . .

La determinazione dei coefficienti di estinzione, in differenti posizioni dello spettro, della soluzione $Na_3Cr(C_2O_4)_3 = 2$ litri ha dato i seguenti risultati :

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,2	4,657	662-652	63°,6	7,040
670-660	58°,5	5,688	654-644	67°,5	8,343

Aggiungendo nitrato sodico, e precisamente per una soluzione contenente $Na_3Cr(C_2O_4)_3 + 2NaNO_3$ in un volume di due litri, per la quale dunque la dissociazione elettrolitica del cromoossalato sodico è molto diminuita, abbiamo ottenuto al fotometro i seguenti risultati :

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,4	4,700	662-652	63°,9	7,182
670-660	58°,7	5,688	654-644	67°,7	8,417

Noi abbiamo anche determinato i coefficienti di estinzione della soluzione $Na_3Cr(C_2O_4)_3 = 20$ litri, la quale è 10 volte più diluita delle precedenti e che perciò venne sperimentata in uno strato di spessore 10 volte maggiore. Gli spettri di assorbimento, esaminati per tal modo attraverso strati inversamente proporzionali alle concentrazioni, vennero trovati identici.

Il parallelepipedo di Schulze aveva lo spessore di un centimetro

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,1	0,4636	662-652	63°,5	0,7009
670-660	58°,6	0,5663	654-644	67°,4	0,8306

Studiando la soluzione $Na_3Cr(C_2O_4)_3$ = 40 litri, ed impiegando il medesimo parallelepipedo di Schulze = 10 mm., abbiamo ottenuto i seguenti numeri :

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	41°,5	0,2512	670-660	44°,0	0,2862

Considerando i differenti risultati contenuti in queste tabelle, si osserva prima di tutto che le due soluzioni contenenti rispettivamente $^1/_2$ $Na_3Cr(C_2O_4)_3$, ed $^1/_2$ $Na_3Cr(C_2O_4)_3 + NaNO_3$ per litro, presentano, nelle differenti posizioni dello spettro, assorbimenti luminosi i quali, entro il limite degli errori, sono identici; tutto questo è indipendente dalla dissociazione elettrolitica del cromoossalato di sodio, la quale nelle due soluzioni deve essere considerevolmente diversa. Inoltre comparando i coefficienti di estinzione delle diverse soluzioni sperimentate per concentrazioni comprese da V = 2 a V = 40, si osserva che questi coefficienti sono *proporzionali alla concentrazione.* Il cromoossalato di sodio mantiene dunque sempre il suo potere di assorbimento; e ciò sebbene lo stato della dissociazione elettrolitica sia considerevolmente diverso, come è dimostrato dai valori diversissimi delle conducibilità elettriche molecolari corrispondenti alle soluzioni V = 2 [1] e V = 40 [2].

(1) La quale contiene gr. 233 di cromoossalato idrato per ogni litro di soluzione.

(2) La quale contiene gr. 11,65 di cromoossalato idrato per ogni litro di soluzione.

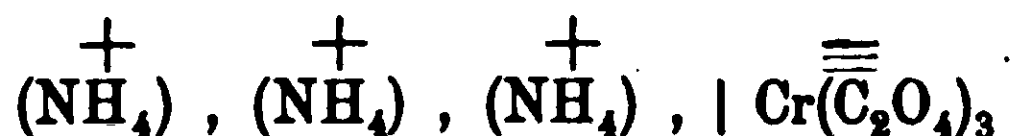
Cromoossalato di ammonio

$(NH_4)_2Cr(C_2O_4)_3 + 3H_2O$

Preparato saturando con ossido di cromo di fresco precipitato l' ossalato acido di ammonio, e cristallizzando dall' acqua. La determinazione della conducibilità elettrica delle soluzioni di cromoossalato di ammonio ha dato i seguenti risultati :

V	λ	μ_v	V	λ	μ_v
2	85,0	170	320	1,05	336
4	49,0	196	640	0,551	353
40	6,58	268	1280	0,283	362
80	3,70	296	2560	0,144	369
160	1,99	818	5120	0,0724	371

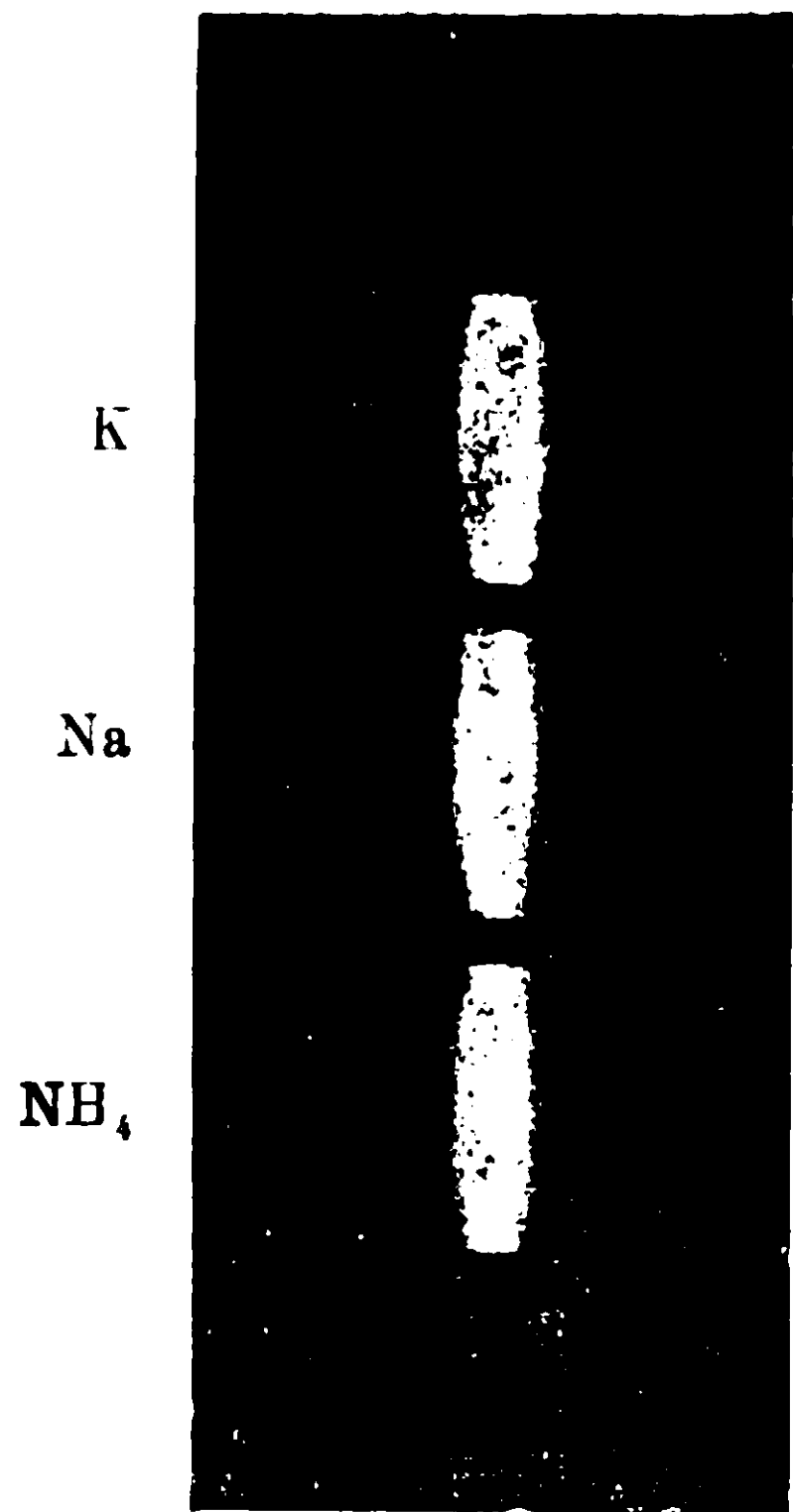
L'esame dei valori contenuti in questa tabella, dimostra che il cromoossalato di ammonio, come quello di sodio, è nelle soluzioni diluitissime completamente dissociato secondo lo schema :

$$\overset{+}{(NH_4)}\ ,\ \overset{+}{(NH_4)}\ ,\ \overset{+}{(NH_4)}\ ,\ |\ \overset{\equiv}{Cr(C_2O_4)_3}$$

La conducibilità elettrica $\mu\infty = 372$ è naturalmente maggiore per il cromoossalato di ammonio, che per quello di sodio, corrispondentemente alla maggiore velocità dell'jone $\overset{+}{(NH_4)}$ paragonata con quella dell'jone $\overset{+}{Na}$. Inoltre nelle soluzioni più concentrate la dissociazione elettrolitica è considerevolmente diminuita, come si osserva per la soluzione $V = 2$ per la quale la conducibilità elettrica ha il valore $\mu_v = 170$, notevolmente più piccolo di $\mu\infty$.

L'esame spettrofotometrico della soluzione $V = 2$ di cromoossalato di ammonio, adoperando il parallelepipedo di Schulze dello spessore di 1 mm., ha dato i seguenti risultati :

λ	φ	α	λ	φ	α
678-669	54°,6	4,742	662-652	63°,9	7,132
670-660	58°,8	5,713	654-644	67°,9	8,491

Se si paragonano questi risultati spettrofotometrici coi precedenti, si osserva che per soluzione dei cromoossalati di potassio, di sodio e di ammonio, contenenti la grammimolecola in un volume di due litri, l' estinzione nelle differenti parti dello spettro è la stessa.

Per ultimo noi abbiamo eseguito alcune fotografie (fig. 1), paragonando le soluzioni più concentrate, $V = 2$, dei tre cromoossalati in strati di $^1/_2$ mm. Sebbene tali strati sieno piccoli, tuttavia in causa della forte concentrazione quasi tutta la luce viene assorbita. Raccogliendo sopra una medesima lastra fotografica [1] gli spettri dei tre cromoossalati di potassio, sodio, ed ammonio, noi abbiamo ottenuto immagini identiche.

Risulta pertanto da questa ricerca che : *i cromoossalati alcalini anche in soluzione concentratissima* (20-25 $^0/_0$) *presentano l' identico spettro : l'assorbimento luminoso di questi sali è assolutamente indipendente dal grado della dissociazione elettrolitica,*

Modena. Laboratorio di chimica della R. Università. Luglio 1893.

Conducibilità elettrica delle soluzioni dei sali di acidi organici in presenza di acido borico;

nota di G. MAGNANINI e T. BENTIVOGLIO.

(*Giunta il 13 agosto 1893*).

Le determinazioni, le quali formano oggetto di questa Nota, stanno in relazione con altre ricerche fatte da uno di noi, e ri-

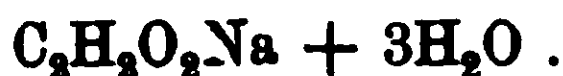
(1) Impiegando lastre " Lumière „ ortocromatiche, e spostando la lastra in modo da ottenere le corrispondenti posizioni dello spettro, sopra una medesima retta verticale.

guardanti l'azione che esercita l'acido borico sopra la conducibilità elettrica delle soluzioni degli acidi organici contenenti ossidrile. Il risultato più importante di questi stadî [1] è che l'influenza esercitata dall'acido borico può servire, in molti casi, per determinare la presenza dell'ossidrile negli acidi organici: il metodo dell'acido borico può perciò contribuire a risolvere importanti problemi di costituzione.

Noi ci siamo occupati di esaminare se lo studio della conducibilità elettrica possa applicarsi con successo anche ai sali di quegli acidi organici per i quali, aggiungendo acido borico, si osserva aumento di conducibilità. Lo scopo di questa ricerca era di estendere l'applicazione del metodo a quegli acidi che sono insolubili nell'acqua e nell'alcool, ma che danno invece sali solubili.

I risultati ottenuti si trovano riuniti nelle seguenti tabelle, nelle quali le lettere poste a capo dei numeri hanno il medesimo significato, come in precedenti comunicazioni [2].

Acetato di sodio

$$C_2H_3O_2Na + 3H_2O .$$

Si adoperò un campione purificato, e del quale venne determinata la conducibilità; si ebbero i seguenti valori :

v :	16	32	64	128	256	512	1024
μ_v :	71,6	75,2	77,8	79,6	82,3	83,3	85,6

l'Ostwald [3] ha trovato in accordo coi nostri risultati :

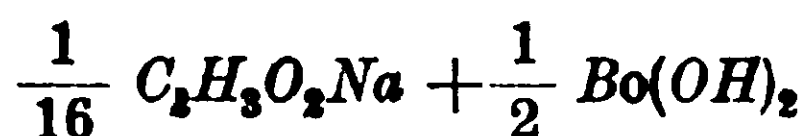
μ_v :	—	75,5	77,6	79,8	81,6	83,5	85,0

(1) Vedi principalmente : " Ricerche ulteriori intorno alla influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni acquose degli acidi organici ", ed " Influenza dell'acido borico sulla conducibilità elettrica delle soluzioni idroalcoolicbe degli acidi organici; in questa Gazz. chim. 1892.

(2) Rendiconti, vol. VI, 1° sem., pag. 262, 1890.

(3) Zeitschr. f. phys. Ch. II, e Lehrb. der allg. Ch. II Aufl. II B, pag. 751.

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati :

$$\frac{1}{16} C_2H_3O_2Na + \frac{1}{2} Bo(OH)_2$$

V :	1	2	4	8	16	32
v :	16	32	64	128	256	512
μ_0 :	67,2	72,7	76,6	78,4	80,7	81,3

L' effetto della aggiunta di acido borico è dunque quello di diminuire la conducibilità elettrica; questa diminuzione è dovuta evidentemente all' aumentato attrito che si oppone al movimento degli joni; una azione chimica dell' acido borico non è probabile, giacchè il coefficiente di affinità di questo acido, paragonato con quello dell'acido acetico, è trascurabile perfettamente.

Tartarato sodico neutro

$$C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O.$$

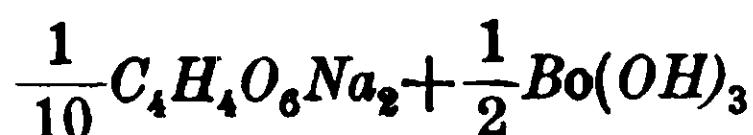
Il sale adoperato dette all'analisi i seguenti risultati :

	trovato	calcolato per $C_4H_4O_6Na_2 + 2H_2O$
Na %	19,85	20,00

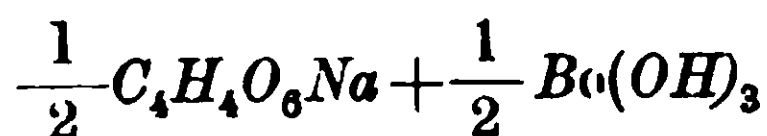
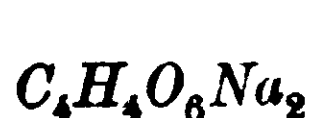
Lo studio della conducibilità elettrica dette i seguenti valori :

v :	10	20	40	80	160
μ_0 :	127	142	155	165	174

Aggiungendo acido borico si ebbero questi risultati :

$$\frac{1}{10} C_4H_4O_6Na_2 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V :	1	2	4	8	16
v :	10	20	40	80	160
μ_0 :	111	129	146	160	174

Per soluzioni più concentrate si ebbe :

$C_4H_4O_6Na_2$ — $v = 2$ $\mu_0 = 86,0$

$\frac{1}{2} C_4H_4O_6Na + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$ — $V = 1$ $v = 2$ $\mu_0 = 78,5$

Tartarato acido di potassio
$C_4H_5O_6K$

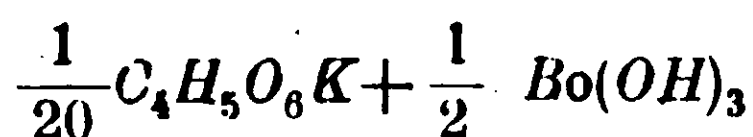
Analizzato :

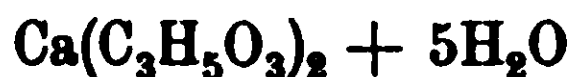
	trovato	calcolato per $C_4H_5O_6K$
K %	20,67	20,74

La determinazione della conducibilità diede questi risultati :

v :	20	40	80	160	320
μ_v :	85,0	92,4	100	108	121

Aggiungendo acido borico si ebbe :

$$\frac{1}{20} C_4H_5O_6K + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V :	1	2	4	8	16
v :	20	40	80	160	320
μ_v :	81,1	90,5	99,6	109	121

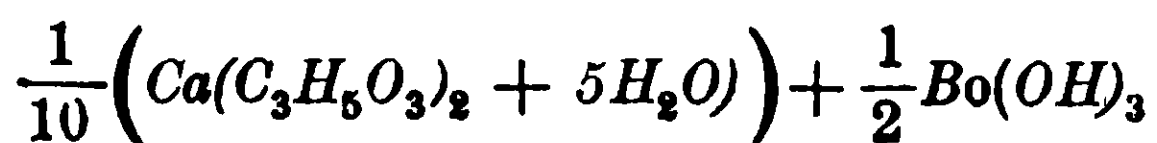
Lattato di calcio
$Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$

Il sale, preparato dall' acido lattico del commercio, dette all' analisi valori concordanti colla formola $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$:

	trovato	calcolato per $Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O$
Ca %	13,04	12,99

Conducibilità elettrica :

v :	10	20	40	80	160	320
μ_v :	62,6	81,5	98,8	116	130	162

Aggiungendo acido borico :

$$\frac{1}{10}\left(Ca(C_3H_5O_3)_2 + 5H_2O\right) + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V :	1	2	4	8	16
v :	10	20	40	80	160
μ_o :	71,7	86,1	101	116	130

L'aggiunta di acido borico determina dunque nelle soluzioni di lattato di calce un *aumento* di conducibilità, il quale scompare nelle soluzioni più diluite. Ciò è prova di una azione chimica fra le due sostanze.

Salicilato di sodio

$C_7H_5O_3Na$

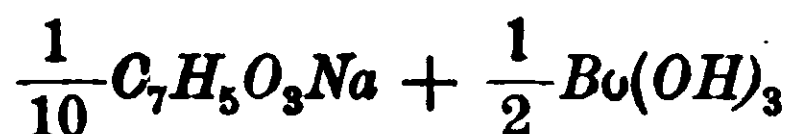
Analizzato diede:

	trovato	calcolato per $C_7H_5O_3Na$
Na %	14,23	14,37

Conducibilità elettrica:

v:	10	20	40	80	160
μ_v:	62,3	66,6	69,1	71,4	73,3

Aggiungendo acido borico si ottennero questi risultati:

$$\frac{1}{10} C_7H_5O_3Na + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V:	1	2	4	8
v:	10	20	40	80
μ_v:	54,6	59,9	63,3	65,2

In soluzioni più concentrate si ebbe:

$C_7H_5O_3Na$ — $v = 1$ $\mu_v = 40,8$

$C_7H_5O_3Na + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$ — $V = 1$ $v = 1$ $\mu^v = 31,5$

Citrato sodico

$C_6H_5O_7Na_3 + 5\,{}^1/_2\, H_2O$

Il sale diede all'analisi i seguenti risultati:

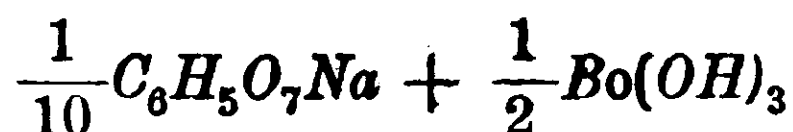
	trovato	calcolato per $5\,{}^1/_2\, H_2O$	calcolato per $C_6H_5O_7Na_3 + 5\,{}^1/_2\, H_2O$
H_2O % (1)	27,61	27,73	—
Na %	19,27	—	19,32

(1) Seccato a 150°.

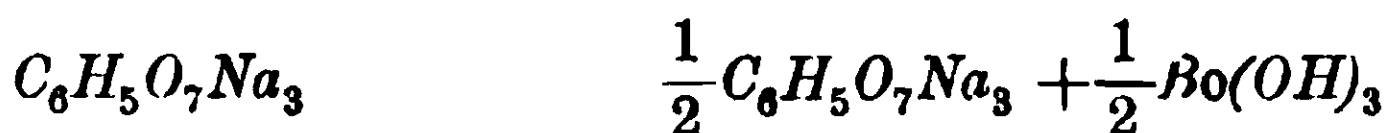
Conducibilità elettrica :

v:	10	20	40	80
μ_v:	161	186	210	234

Aggiungendo acido borioo si ebbero queati risultati :

$$\frac{1}{10} C_6H_5O_7Na + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

V:	1	2	4	8
v:	10	20	40	80
μ_v:	160	185	209	230

In soluzioni più concentrate :

$$C_6H_5O_7Na_3 \qquad \frac{1}{2} C_6H_5O_7Na_3 + \frac{1}{2} Bo(OH)_3$$

$v = 2 \quad \mu_v = 98,2 \qquad V = 1 \quad v = 2 \quad \mu_v = 100$

Come si vede, aggiungendo acido borico la conducibilità elettrica del citrato di soda rimane pressochè invariata : in soluzione concentrata, contenente mezza grammimolecola per litro, si ottiene un leggerissimo aumento di conducibilità aggiungendo in un medesimo volume di soluzione mezza grammimolecola di acido borico; nelle soluzioni più diluite sperimentate la conducibilità in presenza di acido borico è insensibilmente più piccola. Ciò prova che fra l'acido borico ed il citrato sodico ha luogo in soluzione acquosa un'azione chimica.

Riassumendo possiamo quindi concludere che, in certi casi, come per es. nel lattato di calcio e nel citrato di soda, lo studio della conducibilità elettrica permette di riconoscere l'azione chimica che avviene coll'acido borico; per i sali di altri ossiacidi, come per es. per il tartarato acido di potassio, si osserva un comportamento che sostanzialmente non differisce da quello dell'acetato sodico [1].

[1] Ciò non dimostra però che fra le due sostanze non avvenga azione chimica; dimostra soltanto che quest'azione non esercita influenza sulla conducibilità elettrica; questo si comprende benissimo come possa accadere quando si consideri il maggior grado di dissociazione, e la maggior conducibilità dei sali, di fronte agli acidi organici.

Per il salicitato di soda si ottiene, per aggiunta di acido borico, una considerevole depressione di conducibilità, la quale non è tutta attribuibile all'aumentato attrito degli joni, ciò che è indizio di un'azione chimica fra le due sostanze.

Il metodo dell'acido borico per la ricerca dell'ossidrile applicato ai sali degli acidi può condurre dunque a delle conclusioni; i risultati però che così si ottengono non sono altrettanto sicuri come quelli che si hanno applicando il metodo dell'acido borico alle soluzioni degli acidi non salificati.

Modena. Laboratorio di Chimica Generale della R. Università.

Acido santonico e suoi derivati;

di LUIGI FRANCESCONI.

(*Giunta il 9 agosto 1893*).

In una mia precedente memoria [1], in cui descrissi il comportamento dell'acido santonico e di alcuni suoi derivati, diedi anche notizia del prodotto che da esso si ottiene per ossidazione e di alcune trasformazioni di questo.

Ho continuato lo studio di questa sostanza e ricercando le condizioni più favorevoli per la sua formazione ho trovato che si ottengono risultati tanto migliori, quanto più la ossidazione a bassa temperatura incomincia e si compie.

Le ossidazioni si fecero nei giorni più freddi della stagione invernale e si iniziarono a temperature variabili dai 3 ai 6°.

A 100 gr. di acido santonico sciolto in 3 litri d'acqua alcalina per carbonato sodico, si aggiungono poco a poco litri 7 $^1/_2$ di permanganato potassico al 5 $^0/_0$. La maggior parte di questo si riduce a freddo in 8 giorni ed il resto riscaldando a bagno maria in 3 o 4 ore. Seguitando l'operazione come fu già indicato nella sudetta memoria, si ottiene la resa del 65 $^0/_0$ dell'acido santonico impie-

(1) Gazz. chim. Vol. XXII, T. I, pag. 181. Anno 1892.—Berichte Vol. 25, Referate, pag. 464. Anno 1892.

gato, mentre alla temperatura della stagione estiva si raggiunge appena il 15 %.

Rammento in breve il comportamento di questa sostanza, alla quale fui condotto ad assegnare la formula $C^{13}H^{18}O^{8}$. È un acido tetrabasico, che al punto di fusione (176°) elimina una molecola di acqua e dà una monoanidride fusibile a 193°, e con anidride acetica a *caldo* ne elimina due e dà una bianidride fusibile a 151°. Ambedue queste anidridi riassorbendo gli elimenti dell'acqua conducono ad un acido diverso del primitivo, ma suo isomero. Invece trattando con anidride acetica a freddo, si ha una bianidride fusibile a 134°, la quale riassorbendo gli elementi dell' acqua riconduce all'acido primitivo.

Questa bianidride riscaldata alla temperatura di fusione, si trasforma nella prima bianidride fusibile a 151°. — Inoltre l' acido disciolto nell'acido cloridrico fumante, e riscaldato a 180° in tubi chiusi si trasforma direttamente nel suo isomero.

Preparai gli *eteri tetrametilici* di questi due acidi isomeri $C^{13}H^{18}O^{8}$ nelle identiche condizioni, facendo reagire sui rispettivi sali d'argento il joduro di metile. Mescolando al sale d'argento un eccesso di joduro di metile, si ha un forte riscaldamento. Si tiene a ricadere a bagno maria per due ore circa, quindi si distilla il joduro di metile, si estrae il residuo con etere anidro a caldo, dal quale distillando si ottiene l'etere tetrametilico. Mentre quello corrispondente all'acido che si ha direttamente dalla ossidazione è vischioso e non si potè in alcun modo cristallizzare, invece l'etere metilico del suo isomero è una bella sostanza bianca, che cristallizza con grande facilità dall'alcool e dall'etere in cubetti brillanti; fonde a 99-100° ed all'analisi ha dato i risultati seguenti :

Per gr. 0,3083 di sostanza si ebbero gr. 0,2003 di $H^{2}O$ e gr. 0,6432 di CO^{2}, da cui :

	calcolato	trovato
C^{17}	56,98	56,89
H^{28}	7,26	7,22

Questo etere tetramentilico $C^{13}H^{14}O^{8}(CH^{3})^{4}$ corrisponde al sale tetrargentico; esso è discretamente solubile nell'alcool e nell'etere, insolubile nell'acqua, e a differenza dell'acido corrispondente è inat-

tivo alla luce polarizzata, mentre l' etere tetrametilico vischioso corrispondente al prodotto diretto della ossidazione è fortemente destrogiro.

Rammento per maggior chiarezza il comportamento ottico degli acidi e degli eteri rispettivi.

Prodotto di ossidazione	Etere tetrametilico (vischioso) corrispondente
$[\alpha]_D = + 28^0,56$	$[\alpha]_D = + 56^0,02$
Isomero del prodotto di ossidazione	Etere tetrametilico (cristallino) corrispondente
$[\alpha]_D = + 29^0,16$	Inattivo

Il potere rotatorio dell'etere tetrametilico vischioso si determinò nel modo seguente: La soluzione eterea della sostanza venne agitata con idrato potassico, quindi si portò a secco a bagno maria. Si determinò il peso del residuo, (gr. 1,14) il quale si disciolse in alcool assoluto al volume di 25 cc. Questa soluzione in un tubo lungo 220 mm. ed alla temperatura di 28^0 diede una deviazione di $5^0,626$ da cui calcolando il potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D = 56^0,02 \; .$$

Le differenze tra i caratteri fisici dei due eteri, come pure quelle delle bianidridi e degli acidi, conferma l'esistenza di due serie isomere; quella a cui appartiene il prodotto diretto di ossidazione è la più instabile, poichè da essa si può facilmente passare all'altra nei diversi modi suddetti, mentre in alcuna circostanza si potè ottenere la trasformazione inversa. È un caso d'isomeria che rammenta quella degli acidi succinici sostituiti del Bischoff ed idroftalici del Baeyer e che si potrà in modo analogo spiegare, allorchè si avranno altri dati necessarii per costruire le formule di struttura di questi acidi.

Chiamerò per brevità di linguaggio ACIDO α quello che si ottiene direttamente nella ossidazione ed ACIDO β il suo isomero.

È da notarsi che nè gli acidi liberi, nè gli eteri delle due serie, a differenza dell'acido e dell'etere santonico, reagiscono colla idrossilammina e colla fenilidrazina, e si può pertanto dedurne che nei suddetti più non esiste il gruppo chetonico primitivo dell' acido santonico e che questo nella ossidazione viene attaccato.

Azione dell' jodio sull' acido α.

L'*acido α* sciolto nell'acido acetico glaciale, non reagisce coll'jodio alla temperatura di ebollizione del solvente, mentre a temperatura superiore elimina quattro atomi di idrogeno e conduce ad un altro acido che ha per formula $C^{13}H^{14}O^{8}$, il quale, a differenza dell'acido primitivo, è bibasico. Miglior rendimento si ha operando così : Si disciolgono gr. 3 di *acido α* e 15 gr. di jodio in 30 cc. di acido acetico glaciale; si riscalda in tubi chiusi per 10 ore alla temperatura di 200-210°. (A temperatura inferiore (180°) rimane inalterato gran parte del prodotto primitivo; mentre a temperatura superiore (250°) la sostanza si carbonizza). Alla soluzione acetica si aggiunge molta acqua bollente, si filtra, si lava con acqua il jodio , separatosi ; quindi il liquido si distilla a bagno maria nel residuo della distillazione ripreso di nuovo con acqua bollente, decolorato con anidride solforosa, filtrato, viene agitato con etere finchè questo non lascia alcun residuo.

Dalla soluzione eterea concentrata, aggiungendo cloruro di carbonio e distillando in parte, cristallizza il nuovo acido leggermente oolorato in giallo, mentre piccole quantità di prodotto primitivo inalterato, rimangono in soluzione.

Cristallizzato nuovamente dallo stesso solvente si decolora, cristallizzato quindi due volte dall'acqua, fonde imbrunendo a 250-251°.

Seccato a 100° ha dato all'analisi i risultati seguenti :

I. gr. 0,2810 di sostanza diedero gr. 0,5416 di CO^2 e gr. 0,1214 di H^2O.

II. gr. 0,2708 di sostanza diedero gr. 0,5232 di CO_2 e gr. 0,1178 di H^2O.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C^{13}	52,34	52,56	52,69
H^{14}	4,69	4,80	4,83

Questo acido è solubile facilmente nell'etere e nell'alcool, solubile facilmente nell'acqua bollente, da cui per raffreddamento cristallizza in lamine esagonali; è pochissimo solubile tanto a freddo che a caldo nella ligroina, nel cloroformio e nel cloruro di carbonio.

È attivo alla luce polarizzata ed in soluzione alcoolica, si presenta destrogiro: per gr. 3,8332 di sostanza sciolta al volume 100 cc. di alcool assoluto, si ebbe con un tubo lungo 220 mm. ed alla T 24°, una deviazione a destra di 3°,61, da cui calcolando il potere rotatorio specifico

$$[\alpha]_D = + 42^0,80 .$$

Il *sale di bario* si prepara saturando la soluzione acquosa dell'acido con barite, eliminando l'eccesso di questa con anidride carbonica ed evaporando sino a secchezza a bagno maria. Si scioglie quindi il residuo in poca acqua bollente, si filtra la soluzione, dalla quale per raffreddamento si separa il sale di bario, cristallizzato in aghi lunghi setacei.

A differenza di quello dell'acido α, è più facilmente solubile nell'acqua a caldo che a freddo.

Da una determinazione di bario del sale seccato a 100° sino a peso costante, si ebbe per gr. 0,1793 di sostanza gr. 0,0929 di solfato di bario, da cui :

	calcolato $(C^{13}H^{12}O^{8})Ba + H^{2}O$	trovato
Ba % =	30,34	30,43

Alla temperatura di 180° perde un peso corrispondente alla molecola di acqua di cristallizzazione, e la determinazione di bario del sale anidro, diede per gr. 0,1875 di sostanza gr. 0,1009 di solfato di bario, da cui :

	calcolato per $C^{13}H^{12}O^{8}Ba$	trovato
Ba %	31,60	31,62

Dalla soluzione acquosa del sale di bario con nitrato d'argento, precipita il sale d'argento, così facilmente alterabile che non mi fu possibile analizzarlo.

L'acido sciolto nell'alcool metilico od etilico, si eterifica a stento con l'acido cloridrico gassoso, sia a freddo che a caldo e dà due eteri vischiosi insolubili nel carbonato sodico, dai quali con potassa alcoolica si riottiene l'acido primitivo.

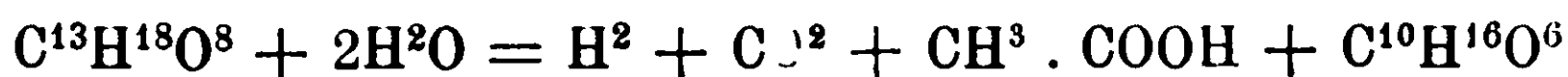
Inoltre l'acido non si combina coll'anidride acetica, anche riscaldato con eccesso di questa per 7 od 8 ore alla temperatura di

ebollizione. È notevole il fatto che in questa azione del jodio sull'*acido* α, non solo si ha l'eliminazione di quattro atomi d'idrogeno, ma si ha anche il passaggio da un acido tetrahasico ad uno bibasico.

Azione dell' idrato sodico sull' ACIDO α.

L'*acido* α, riscaldato con eccesso di idrato sodico ad elevata temperatura, subisce delle decomposizioni, che avvengono a temperature diverse e per le quali hanno origine una serie di prodotti.

I. Alla temperatura di 280-300^0 la decomposizione dell'*acido* α avviene secondo la seguente equazione :

$$C^{13}H^{18}O^8 + 2H^2O = H^2 + CO^2 + CH^3 . COOH + C^{10}H^{16}O^6$$

II. Il composto principale $C^{10}H^{16}O^6$ ottenuto, in questa prima fase, ed il quale è un acido tribasico, riscaldato a sua volta con eccesso di idrato sodico alla temperatura di 380-400^0, si decompone seguendo due vie diverse :

nella (α) $C^{10}H^{16}O^6 = CO^2 + H^2O + C^8H^{14}O$ il quale è un olio neutro e nella (β) $C^{10}H^{16}O^6 =$ dà un acido superiore della serie grassa.

I. *Azione dell' idrato sodico a 280-300^0 sull' acido* α.

Acido $C^{10}H^{16}O^6$. — L'operazione si fa in palloncini della capacità di 300 cc. circa. Si sciolgono gr. 5 di acido α e 20 di idrato sodico in acqua e si porta a secco riscaldando a 200^0 a bagno di paraffina. Innalzando quindi la temperatura a 250-260^0 la massa solida fonde, elimina acqua, poi svolge idrogeno e si rigonfia.

Per affrettare l' operazione si può, senza alcun inconveniente, innalzare la temperatura a 300^0; in tal caso, dopo 15 minuti circa cessa lo sviluppo dell'idrogeno, che si raccoglie in quantità teoretiche secondo l'equazione suddetta.

Si riprende la massa con acqua bollente, si acidifica fortemente con acido solforico ed il liquido si estrae ripetutamente con etere. L'estratto etereo dà un residuo vischioso, che si discioglie nell'acqua e dal quale distillando in corrente di vapore si elimina l' acido acetico formatosi nella reazione ed asportato dall'etere. Si satura la soluzione acquosa precedente con barite, si elimina con anidride

carbonica, l'eccesso di questa, si filtra e si porta a secco a bagno maria. Disciogliesi quindi il residuo in acqua fredda, si filtra e concentrando a bagno maria, per riscaldamento della soluzione, si separa il *sale di bario* del nuovo acido, che si raccoglie su filtro e si lava con acqua bollente. Dalle acque madri si separa ancora del sale di bario con i medesimi caratteri del precedente. Si presenta in cristallini microscopici, assai più facilmente solubili in acqua a freddo che a caldo, carattere questo che, eccetto una solubilità relativa molto maggiore, ha comune col sale dell'acido α.

Da una determinazione del bario fatta sul sale seccato a 100⁰ sino a peso costante si ha per

Gr. 0,2336 di sostanza gr. 0,1817 di solfato di bario, da cui

calcolato per $(^{10}H^{13}O^{6})^{2}Ba + 2H^{2}O$		trovato
Ba °/₀	45,37	45,67

Riscaldato alla temperatura di 140-160⁰ perde un peso corrispondente ad una molecola d'acqua, e una determinazione di bario su questo, ha dato per

Gr. 0,1899 di sostanza, gr. 0,1502 di solfato di bario, da cui:

calcolato per $(C^{10}H^{16}O^{6})^{2}Ba + H^{2}O$		trovato
Ba °/₀	46,29	46,46

L'ultima molecola d'acqua di cristallizzazione, non si potè eliminare a 200-220⁰.

Si ottiene il *sale d'argento* sotto forma di precipitato bianco, inalterabile alla luce, trattando con nitrato d'argento la soluzione acquosa calda del sale di bario.

Filtrato alla pompa e lavato ripetutamente con acqua bollente, fu seccato sull'acido solforico ed a 100⁰ sino a peso costante.

Le analisi di questo sale, ottenuto da frazioni diverse del sale di bario e da diverse preparazioni di questo, hanno dato i seguenti risultati:

Determinazioni di Ag:

I. sostanza gr. 0,3003 diedero Ag gr. 0,1751.
II. „ „ 0,2648 „ „ „ 0,1549.
III. „ „ 0,2942 „ „ „ 0,1715.

Determinazioni di C ed H:

I. sostanza gr. 0,3926 diedero CO^2 gr. 0,3147 ed H^2O gr. 0,0849.

II. sostanza gr. 0,4987 diedero CO^2 gr. 0,4014 ed H^2O gr. 0,1090.
III. sostanza gr. 0,7954 diedero CO^2 gr. 0,6352 ed H^2O gr. 0,1768.
Da cui:

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C^{10}	21,69	21,91	21,95	21,78
H^{13}	2,35	2,41	2,43	2,47
Ag^{3}	58,59	58,30	58,52	58,29

Ottengo l'acido trattando con acido cloridrico la soluzione acquosa del sale di bario ed estraendo ripetutamente con etere. Dalla soluzione eterea, ridotta a piccolo volume, aggiungendo del benzolo e lasciando svaporare lentamente, si separa l' acido cristallizzato, che, raccolto su filtro seccato a 100° e cristallizzato due volte dall' etere anidro, si presenta bianco, in aghi microscopici e fusibile a 125-126°.

È solubilissimo nell'acqua e nell'alcool, alquanto meno nell'etere e poco nel benzolo, nella ligroina e nel cloroformio.

All'analisi:

Gr. 0,2992 di sostanza diedero gr. 0,5661 di CO^2 e gr. 0,1890 di H^2O, da cui:

	calcolato	trovato
C^{10}	51,72	51,60
H^{16}	6,89	7,01

Da una determinazione di potere rotatorio, fatta sulla soluzione alcoolica dell'acido, ad una concentrazione di 1,1228, in tubo lungo 220 mm. non si ebbe alcuna deviazione. Questo acido a differenza dell'*acido α* da cui ha origine, è *inattivo.*

Dal sale d'argento con joduro di metile, si ha un etere metilico vischioso, insolubile negli alcali a freddo, che non si combina con idrossilammina, nè con fenilidrazina.

Si determinò su di esso il potere rotatorio, operando come per l'etere tetrametilico vischioso, del prodotto di ossidazione [acido α]: e la soluzione alcoolica ad una concentrazione di 3,72 non diede alcuna deviazione.

L'etere è dunque, come il suo acido corrispondente, *inattivo.*

Acido acetico. — Si ricerca l' acido acetico, che formasi contemporaneamente al precedente nella reazione, nel modo che segue: il liquido alcalino, che si ottiene riprendendo con acqua la massa riscaldata a 300°, si acidifica fortemente con acido fosforico e si distilla in corrente di vapore d'acqua. Si satura con barite il liquido distillato, si elimina l' eccesso di questo con acido carbonico, si filtra e portando a secco a bagno maria, si ottiene per residuo l'acetato di bario.

Questo si riconosce facilmente ai suoi caratteri fisici, all' odore caratteristico di etere acetico (riscaldandolo con acido solforico ed alcool) e perchè precipita in rosso bruno con cloruro ferrico e non riduce il nitrato d'argento.

Rimane con ciò dimostrato che in questo primo periodo la decomposizione avviene secondo la reazione suddetta :

$$C^{13}H^{18}O^{8} + 2H^{2}O = H^{2} + CO^{2} + CH^{3}COOH + C^{10}H^{16}O^{6}.$$

II. *Azione dell'idrato sodico a 400° sull' acido α.*

(a) *Olio neutro* $C^{8}H^{14}O$. — Allorchè si vuole spingere l'azione dell'idrato sodico a 400°, l'operazione si fa in stortine di 300 cc. riunite ad un collettore che si raffredda continuamente.

Si impiegano le stesse quantità di acido e di soda precedentemente indicate.

Si riscalda dapprima a 300° come si è già descritto : si lascia raffreddare, si riprende con poca acqua bollente e si porta nuovamente a secco a bagno di paraffina a 200°.

Si sostituisce quindi il bagno di lega e si innalza la temperatura a 330-340°. La massa comincia a fondere e rigonfiarsi; contemporaneamente distillano delle gocce oleose insieme con acqua, e si ha uno sviluppo di gas combustibile con fiamma debolmente luminosa.

S'innalza la temperatura a 380-400° e mantenendola costante, continua la distillazione dell'olio e dell'acqua e lo sviluppo di gas per 4 o 5 ore, mentre la massa, rimanendo pressochè bianca, si secca ed aderisce alle pareti.

Riunendo il prodotto di molte operazioni, si ha un olio alquanto colorato in giallo, più leggero dell'acqua, e colla quale non è mi-

scibile. Separato da questa e seccato con cloruro di calcio fuso, distilla quasi totalmente alla temperatura di 169-171°.

È incoloro, di un odore penentrante che rammenta quello del mentolo e non solidifica nel miscuglio di neve e sale.

È insolubile negli idrati alcalini.

Le analisi, fatte su preparazioni diverse, e la densità di vapore, conducono alla formula $C^8H^{14}O$, infatti:

I. gr. 0,2527 di sostanza diedero gr. 0,7050 di CO^2 e gr. 0,2494 di H^2O.

II. gr. 0,1920 di sostanza diedero gr. 0,5369 di CO^2 e gr. 0,1941 di H^2O.

Da cui:

	calcolato	trovato I.	trovato II.
C^8	76,19	76,08	76,26
H^{14}	11,11	10,96	11,22

La densità di vapore, fatta col metodo di Meyer, alla temperatura di ebollizione del benzoato d'etile (205°) ha dato per gr. 0,0597 di sostanza V = 11. cc. alla T = 8°,4 e H = 753 mm. da cui calcolando la

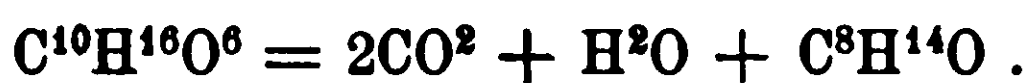
Densità = 64,1

Peso molecolare trovato 128,2

" " calcolato per $C^8H^{14}O$ = 126

È *inattivo* alla luce polarizzata, infatti: Gr. 0,4 di olio disciolto in alcool assoluto al vol. di 25 cc. corrispondente ad una concentrazione di 1,6 per $^0/_0$, non diedero alcuna deviazione in un tubo lungo mm. 220.

La relazione di quest'olio con l'acido $C^{10}H^{16}O^6$ precedentemente descritto, si può rappresentare colla seguente equazione:

$$C^{10}H^{16}O^6 = 2CO^2 + H^2O + C^8H^{14}O .$$

(b) *Acido grasso.*—Parallelamente alla reazione che dà origine al composto $C^8H^{14}O$, ne avviene un' altra per la quale dall' acido $C^{10}H^{16}O^6$ si ottengono altri prodotti. Tra questi si separa un acido oleoso della serie grassa, poco solubile nell'acqua, il quale, benchè

all'odore rammenti l'acido isobutirrico, ha però il punto di ebollizione superiore a 200° e l'analisi e la densità di vapore lasciano in dubbio quale delle due formule $C^7H^{14}O^2$ e $C^6H^{12}O^2$ attribuirgli. La piccola quantità di sostanza non permise di procedere ad un frazionamento della medesima, che si farà in seguito con quantità maggiori, al fine di interpretare quest'altra decomposizione dell'acido $C^{10}H^{16}O^6$ e trarre da essa argomenti per la sua costituzione.

Si rivolse specialmente l'attenzione sull'olio neutro $C^8H^{14}O$, prodotto di decomposizione finale dell' *acido α*, perchè rappresenta evidentemente il nucleo di questi acidi derivanti dall'acido santonico e può dare qualche luce sulla loro costituzione.

Siccome in nessuna delle operazioni si è riscito ad ottenere una resa maggiore del 15 $^0/_0$, mentre la quantità teoretica corrisponde al 41 $^0/_0$; così ricercando le condizioni più favorevoli per la sua formazione si è osservato : che sostituendo la soda alla barite si ottiene in sul principio un po' di olio, ma non appena la barite si secca, la sostanza organica rimanente si carbonizza. Sostituendo invece alla soda la potassa, la prima fase della reazione avviene a temperatura alquanto maggiore e secondo la medesima equazione; ma nella seconda fase la maggior parte della sostanza organica si carbonizza e distilla sopra i 400° piccola quantità di un olio verde bruno, dall'odore empireumatico.

Evidentemente l'idrato sodico ed il potassico si prestano meglio della barite per la reazione della prima fase, perchè ritengono più energicamente l' acqua necessaria nella reazione stessa; mentre l'idrato sodico è preferibile al potassico, perchè determina la decomposizione nella seconda fase a più bassa temperatura.

Riguardo alle proporzioni di acido e di idrato sodico da impiegarsi, si ha che ad incominciare dalle proporzioni sopra indicate, la sostanza si carbonizza tanto maggiormente, quanto più diminuisce la quantità di idrato sodico rispetto all'acido.

Si può però decomporre indifferentemente in ogni operazione, da uno sino a cinque grammi di acido, senza che la resa e la purezza dei prodotti variino.

Oltre alle varie esperienze eseguite su questo interessante prodotto, con idrossilammina, fenilidrazina, cloruro di benzoile, acido

cloridrico gassoso e jodio libero, le quali diedero risultati negativi si fece su di esso agire jodio e fosforo rosso e si ottenne un idrocarburo di cui dà notizia preliminare.

Questo idrocarburo ha un odore gradevole tra l'aromatico ed il petrolico, bolle approssimativamente a 134⁰ e per l'analisi e densità di vapore, col metodo Meyer, si avvicina alla formola C^8H^{16} [1]. Non assorbe istantaneamente il bromo, ma dopo qualche tempo, e svolgendo acido bromidrico, come fanno gli idroderivati degli idrocarburi aromatici [2]; e a differenza degli idrocarburi non saturi della serie grassa.

Studio al presente le condizioni di formazione di questo idrocarburo ed il suo comportamento, perchè spero così di pervenire alle formule di struttura di questi derivati dell' acido santonico, sulle quali per ora mi astengo da qualsiasi considerazione.

Roma. Istituto Chimico della R. Università.

Sopra due nuovi isomeri della Santonina e due nuovi isomeri dell' acido santonoso;

di A. ANDREOCCI.

(*Giunta il 9 agosto 1893*).

Dovendo coadiuvare il Prof. Cannizzaro nello studio che ha ripreso dell'acido santonoso e degli altri prodotti di riduzione della Santonina, intrapresi alcune esperienze preliminari.

Queste mi hanno condotto a risultati che ora pubblico, i quali per la via più diretta confermano quella formola di struttura che il Prof. Cannizzaro ha attribuito alla Santonina fondandosi su vari studi fatti in questo Istituto Chimico [3]. Mi hanno condotto inoltre,

(1) Le esperienze si fecero su piccole quantità nè potrei *accertare la esattezza* dei loro risultati.

(2) Wreden, Annalen Vol. 187, pag. 153. Anno 1877.

(3) S. Cannizzaro e F. Sestini, " Ricerche sulla Santonina—Acido santonico „. Gazz. chim. ital. Vol. III, p. 241.

S. Cannizzaro e Carnelutti, " Su doe acidi isomeri santonoso ed isosantonoso „. Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 393.

alla scoperta di due nuovi isomeri della Santonina, di due nuovi isomeri dell'acido santonoso, dei quali il levo-santonoso è il più importante, perchè ha un potere rotatorio specifico uguale e di segno contrario a quello dell'acido santonoso; dalla mescolanza di questi due acidi deriva l'acido isosantonoso inattivo, già preparato da Cannizzaro e Carnelutti.

Desmotropo-santonina.

La Santonina si scioglie nell'acido cloridrico fumante, ed aggiungendo acqua si riprecipita inalterata. Se però si lascia così disciolta per molti giorni alla temperatura ordinaria, si trasforma in un'altra sostanza, che si depone lentamente cristallizzata.

Disciolsi gr. 100 di Santonina in 500 cc. di acido cloridrico concentratissimo in bottiglia di vetro azzurro, col tappo smerigliato, della capacità di 650 cmc. e lasciai che la reazione si effettuasse in ambiente fresco nel quale la temperatura oscillò fra 14° e 15°. La soluzione cloridrica sul primo si colorò in giallo, poi in rosso giallognolo e dopo alcuni giorni depose dei cristalli duri, alcuni colorati in giallo altri in rosso. Queste colorazioni son dovute a piccole quantità di materie estranee, la cui formazione sarebbe oltremodo favorita dalla luce solare, dall'ossigeno atmosferico e da

S. Cannizzaro, " Sui prodotti di scomposizione dell'acido Santonoso „. Gazz. chim. ital. Vol. XIII, p. 385.

P. Gucci, " Ricerche sulla Santoninossima e suoi derivati „. Gazz. chim. ital. Vol XIX, p. 367.

G. Grassi-Cristaldi, " Sul Santoninfelidrazone, Iposantonina ed Isoiposantonina „. Gazz. chim. ital. Vol. XIX, p. 382.

P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, " Sopra alcuni derivati della Santonina „. Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte I, p. 1.

L. Francesconi, " Ricerche sull' acido santonico „. Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte I, p. 181.

S. Cannizzaro e P. Gucci, " Sopra alcuni derivati dell'acido fotosantonico „. Rendiconti R. Acc. dei Lincei 1892, 2° sem., p. 149 e Gazz. chim. ital. Vol. XXIII, parte I, p. 286.

G. Grassi-Cristaldi, " Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonone ed Isosantonone „. Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte II, p. 123.

Andreocci, " Sulla riduzione della Santonina „. Rend. Reale Accademia dei Lincei 1893, 1° sem.

aumento di temperatura. Dopo un mesè circa i tre quarti della Santonina si trasformarono nella nuova sostanza, ed il rimanente sebbene con più lentezza in gran parte pure ci si trasformò per l'aggiunta di nuovo acido cloridrico concentrato. Raccolsi il prodotto sopra un filtro di amianto, lo lavai con HCl fumante, sinchè il liquido filtrato non precipitò più la Santonina inalterata, e poi con acqua; infine con due o tre cristallizzazioni dall'alcool bollente l'ottenni perfettamente puro.

Da Kgr. 1,700 di Santonina così trattati ottenni Kgr. 1,400 di sostanza pura.

Si può anche in poche ore trasformare il 50 per $^0/_0$ di Santonina nella nuova sostanza con quest'altro metodo:

Si disciolgono in un pallone 150 gr. di Santonina in un litro di acido cloridrico fumante, s' immerge il recipiente in un bagno di acqua già riscaldata a 60^0 ed agitando spesso si lascia che la soluzione si riscaldi e poi lentamente si raffreddi nel bagno stesso. Dopo 2 ore incomincia a deporsi il prodotto della reazione cristallizzato, colorato leggermente in porpora, ma con due cristallizzazioni dall'alcool, diviene purissimo.

Dalla soluzione si depone lentamente ancora della nuova sostanza inquinata da sostanze vischiose, la cui formazione era stata determinata dal riscaldamento.

La nuova sostanza ottenuta nell'uno o nell'altro modo cristallizza in aghi lucenti, è insolubile nell'acqua fredda e nell'acido cloridrico, pochissimo solubile nell'acqua bollente, poco nell' etere e nel benzolo; discretamente solubile a caldo nell'alcool e nell'acido acetico: fonde a 260^0; però se si riscalda lentamente si decompone prima di raggiungere il suo punto di fusione.

L'analisi elementare conduce alla formola $C^{15}H^{18}O^3$.

I. gr. 0,2577 (seccato a 100^0) diedero gr. 0,6876 di CO^2 e gr. 0,1677 di H^2O.

II. gr. 0,2328 diedero gr. 0,6262 di CO^2 e gr. 0,1550 di H^2O

	calcolato per $C^{15}H^{18}O^3$	trovato I.	trovato II.
C	73,17	73,33	73,36
H	7,32	7,29	7,39

La grandezza molecolare dedotta col metodo ebulliscopico in so-

luzione alcoolica conferma la formola $C^{15}H^{18}O^{3}$. Anche la Santonina che ha la stessa formola, $C^{15}H^{18}O^{3}$ col metodo ebulliscopico in soluzione alcoolica, presso a poco di egual concentrazione, mi fornì buoni risultati che credo opportuno riportare, sia per confrontarli con quelli ottenuti dalla nuova sostanza e sia ancora, perchè non era mai stata determinata la grandezza molecolare della Santonina.

	Nuova sostanza	Santonina	Teoretico
Concentrazione della soluzione per %	2,2436	2,20	
Innalzamento del punto di ebollizione	0°.11	0°,11	
Coefficiente d'innalzamento	0°,04902	0°,05	
Costante per l'alcool	12,059	12,80	11,50
Peso molecolare.	235.	230.	246.

È dunque un isomero della Santonina da cui differisce per tutti i caratteri fisici compreso il potere rotatorio; infatti mentre la Santonina è levogira la sostanza suddetta devia il piano della luce polarizzata a destra, come risulta dalle esperienze seguenti:

Per gr. 0,3494 dell'isomero della Santonina disciolti nell'alcool al volume di 100 cmc., coll'apparecchio di Laurent, la deviazione a destra, impiegando un tubo di 400 mm. fu di 1°,34′ ed il suo potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]10^{\circ}_{D} = + 112^{\circ},7'.$$

Per gr. 0,2498 della suddetta sostanza disciolta nell'alcool al volume di 100 cmc., impiegando un tubo di 500 mm., la deviazione a destra fu di 1°,21′,30″ ed il suo potere specifico è per

$$[\alpha]18^{\circ}_{D} = + 108^{\circ},29'$$ (1).

Per gr. 1,3524 di Santonina sciolta nell'alcool al volumo di 100

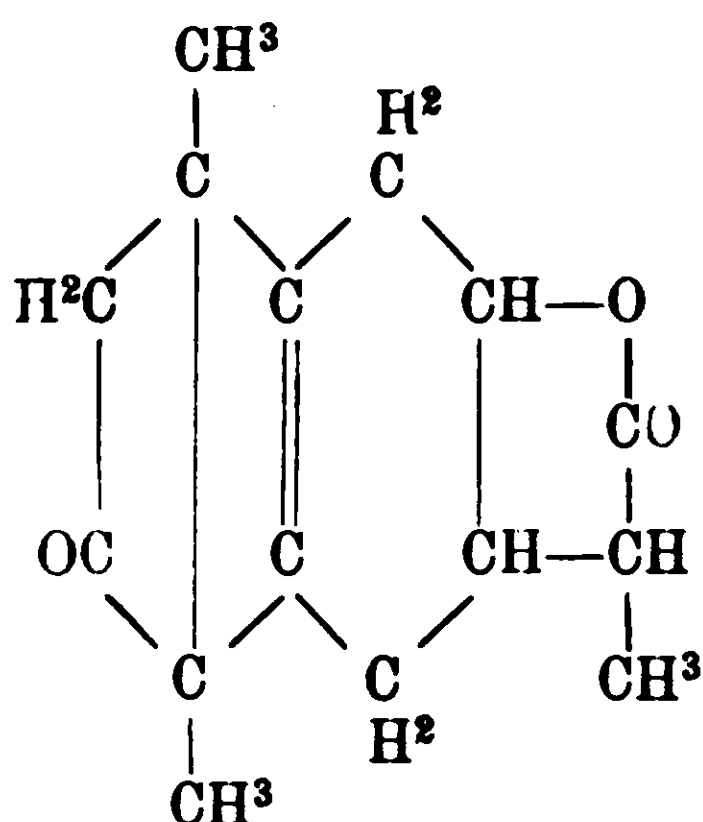
(1) Essendo l'isomero della Santonina pochissimo solubile a freddo nei suoi solventi ho dovuto adoperare soluzioni diluitissime; per cui la differenza dl 3°,38′ che presentano fra loro i due poteri rolatorii specifici ricavati dalle due determinazioni rientra nei limiti degli errori.

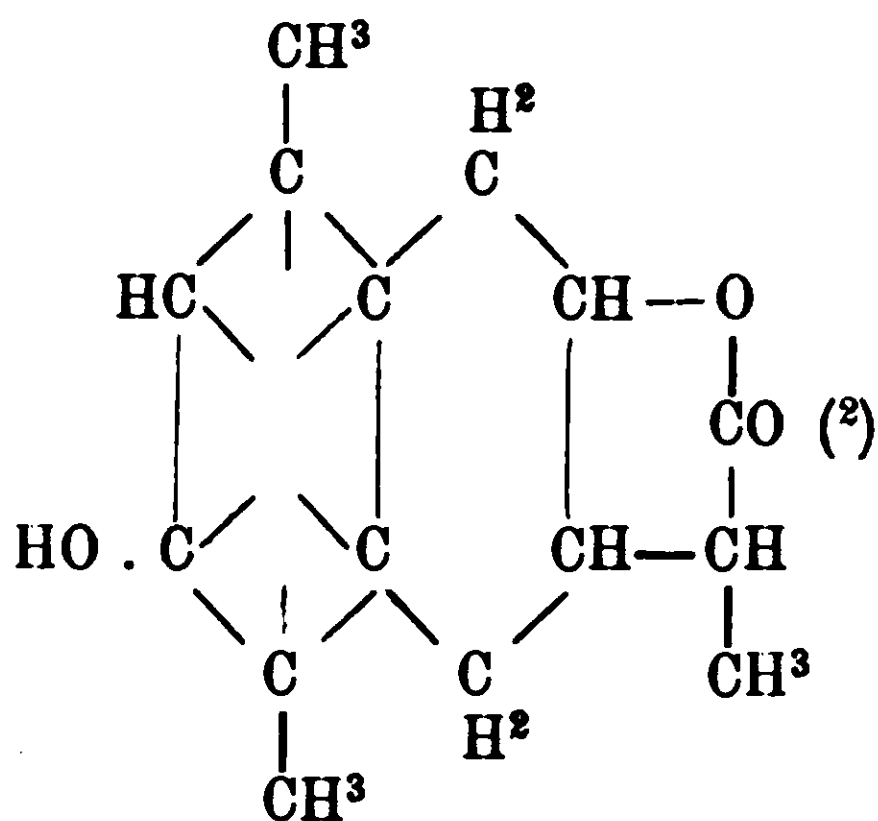
cmc., la deviazione a sinistra, impiegando un tubo di 200 mm. fu di 1°,41′ ed il suo potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]18^0{}_D = -173^0,2'.$$

L'idrossilammina e la fenilidrazina non hanno alcuna azione sulla nuova sostanza la quale invece reagisce facilmente coll' anidride acetica dando un acetil-derivato; essa dunque non contiene più il CO chetonico della Santonina, ma bensì un OH fenico. È come la Santonina il lattone di un ossiacido pochissimo stabile; infatti non si scioglie a freddo nei carbonati alcalini, ma bensì negli idrati alcalini ed alcalini-terrosi dando i sali dell'ossiacido $C^{15}H^{20}O^{4}$.

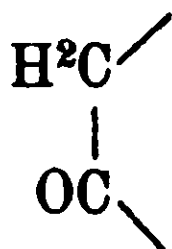
Partendo dalla formola assegnata dal Prof. Cannizzaro alla Santonina [1]

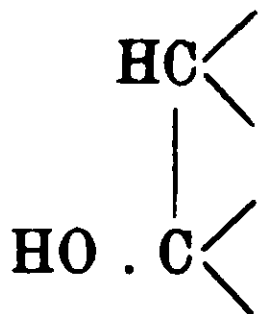
```
            CH3
             |      H2
             C      C
           / | \  /   \
      H2C    |   C     CH—O
       |     |   ||     |   |
       |     |   ||     |   CO
       |     |   ||     |   |
      OC     |   C     CH—CH
        \    | /   \  /     |
             C      C      CH3
             |      H2
            CH3
```

quest'isomero ha la formola seguente :

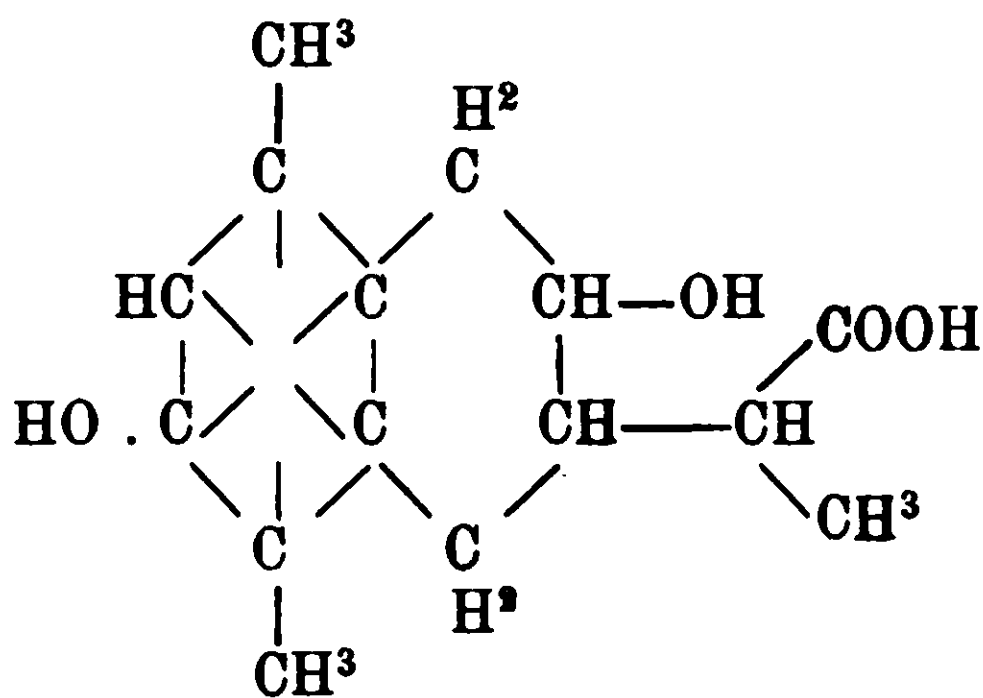
```
            CH3
             |      H2
             C      C
           / | \  /   \
      HC\    |   /C    CH—O
       |  \    /  |     |   |
       |          |     |   CO (2)
       |          |     |   |
  HO . C/    \C        CH—CH
        \    | /   \  /     |
             C      C      CH3
             |      H2
            CH3
```

(1) Rendiconti Reale Accademia dei Lincei 1892, 2° sem., p. 149.

(2) Adopero la formola di Bamberger per indicare l'anello aromatico, al solo fine di distinguerlo dall'anello alifatico.

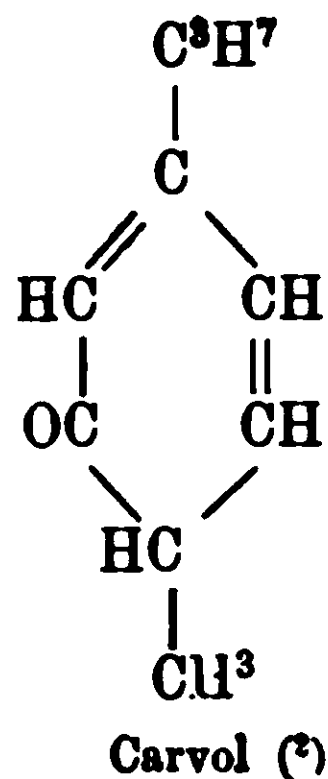
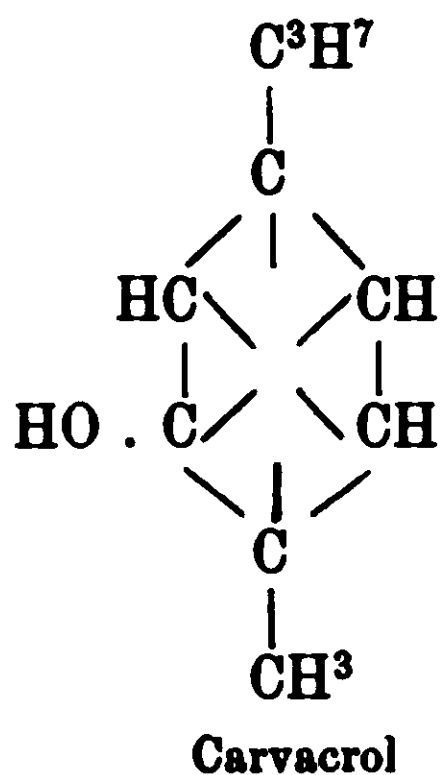
Il lato della molecola contenente

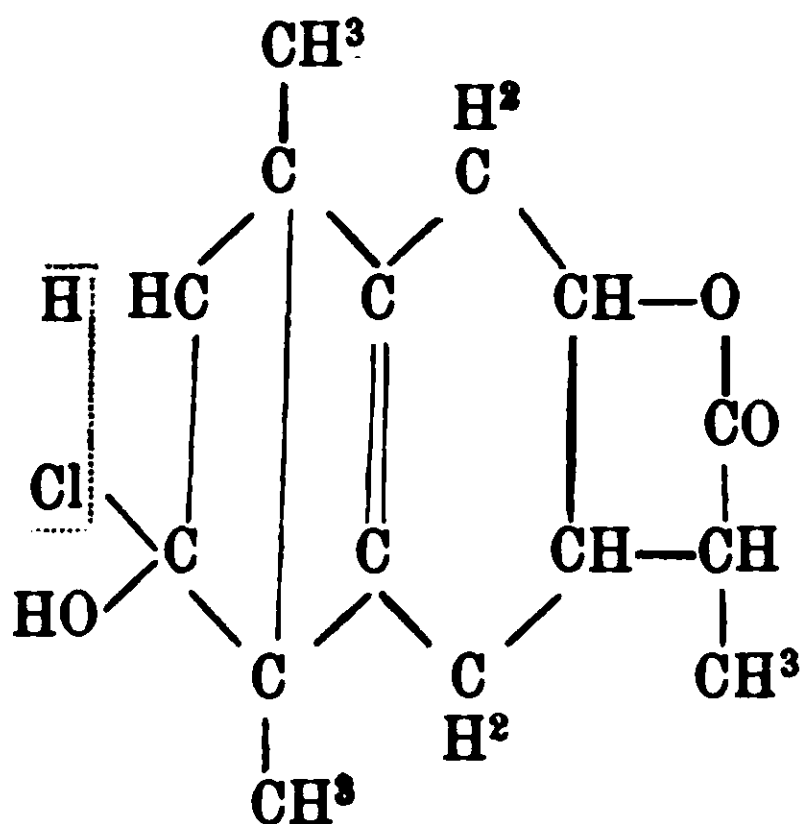
```
H²C/
  |
 OC\
```

si è mutato per desmotropia in

```
     HC/
       \
      |
      |
HO . C/
       \
```

trasformandosi così l'anello biidrogenato della Santonina in anello aromatico più stabile e rimanendo tetraidrogenato perciò alifatico l'altro anello della naftalina. La nuova sostanza è dunque il lattone dell' acido dimetil-ossitetraidro-ossinaftil-propionico ; l' avrei detta Isosantonina se questo nome non fosse già stato dato ad altro isomero d'ignota costituzione; la chiamerò invece Desmotroposantonina per ricordare la sua genesi. L'ossiacido si potrà ancora chiamare desmotropo-santoninico e deve avere la formola di costituzione seguente :

```
           CH³
            |     H²
            C     C
          / | \ /   \
       HC\    /C     CH—OH   ,COOH
         |     |      |     /
  HO . C/    \C      CH———CH
          \ | / \   /       \CH³
            C     C
            |     H²
           CH³
```

La Desmotropo-santonina è dunque la forma ossidrilica della Santonina analogamente al carvacrol che è la forma ossidrilica del carvol (¹)

(¹) Il carvol si trsforma in carvacrol per azione dell'anidride fosforica o della potassa (Völkel, Liebig's Annalen **85**, p. 246. — Kekulé, Fleischer, Berl. Ber. **6**, p. 1088.

```
        C³H⁷                          C³H⁷
         |                             |
         C                             C
       / | \                         //  \
    HC\     /CH                    HC      CH
     |   \ /  |                     |      ||
HO . C/   \CH                      OC      CH
       \  |  /                        \   /
         C                             HC
         |                             |
        CH³                           CH³
     Carvacrol                     Carvol [2]
```

È possibile che nella trasformazione desmotropica della Santonina nel suo isomero, si addizioni prima al CO chetonico una molecola di acido cloridrico formandosi il seguente composto clorurato intermedio, che dovrebbe esistere nella soluzione cloridrica della santonina

```
              CH³
               |      H²
               C      C
             / | \  /   \
   H   HC      |   C     CH—O
   :    |      |   ||     |   |
   :    |      |   ||     |   CO
  Cl    |      |   ||     |   |
   ....\C      |   C     CH—CH
  HO /    \    |  / \   /     |
               C      C       CH³
               |      H²
              CH³
```

dal quale lentamente si eliminerebbe il cloro allo stato di acido cloridrico coll'idrogeno del CH^2 vicino, per trasformarsi nella Desmotropo-santonina; mentre il suddetto composto clorurato si dissocierebbe rapidamente per l' aggiunta di acqua perdendo il cloro insieme allo stesso atomo d'idrogeno col quale s'era addizionato; e così si rigenerebbe la Santonina col suo gruppo chetonico.

Questo modo di comportarsi di un idracido sulla Santonina mi ha suggerita di studiare l' azione dell' acido cianidrico su di essa, mi riservo di pubblicare i risultati di tale studio quando saranno compiti.

(²) Goldschmidt, Berl. Ber. 20, p. 491.

Acetil-desmotropo-santonina.

Si ottiene sciogliendo la Desmotropo-santonina nel decuplo del suo peso di anidride acetica insieme al doppio d'acetato sodico fuso, facendo bollire per mezz'ora, quindi eliminando a pressione ridotta l'eccesso d'anidride acetica, lavando sopra un filtro il residuo con acqua e sciogliendolo quindi nell'etere.

L'acetil-derivato ripetutamente cristallizzato dall'etere si presenta in aghi lucenti fusibili a 156°, solubili pure nell'alcool e nell'acido acetico.

L' analisi elementare, ed il peso molecolare dedotto col metodo crioscopico in soluzione acetica conducono alla formola

$$C^{17}H^{20}O^{4} = C^{15}H^{17}O^{3}\,,\, C^{2}H^{3}O\,.$$

È destrogiro come la Desmotropo-santonina da cui deriva.

a) *Determinazione del C e dell' H.*

Gr. 0,1784 (seccato a 100°) diedero gr. 0,4630 di CO^2 e gr. 0,1124 di H^2O.

	calcolato per $C^{17}H^{20}O^{4}$	trovato
C	70,83	70.78
H	6,94	7,00

b) *Determinazione del peso molecolare.*

		Teoretico
Concentrazione della soluzione per %	2,21	
Abbassamento del punto di congelazione . . .	0°,28	
Coefficiente d'abbassamento	0°,12674	
Costante per l' acido acetico.	86,50	39,00
Peso molecolare	307	288.

c) *Determinazione del potere rotatorio specifico.*

Per gr. 1,322 di acetil-derivato disciolto nell'alcool al volume di

100 cmc. la deviazione a destra, impiegando nn tubo di 200 mm. fn di 2°,27′30″ da cui si deduce che il potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]18^0{}_D = + 92^0,51'.$$

L'acetil-derivato è saponificato facilmente dalla potassa caustica e dell'acido cloridrico ridando la Desmotropo-santonina.

Acido desmotropo-santoninico.

Per ottenerlo ho dovuto preparare prima il sale baritico sciogliendo il lattone nella soluzione acquosa d'idrato baritico, eliminando l'eccesso di barite con CO^2, che precipita anche un poco del lattone, portando a secco a b. m. la soluzione, riprendendo il residuo con acqua, filtrando e concentrando nel vuoto.

Il sale baritico per la sua grande solubilità nell'acqua e nell'alcool difficilmente si può ottenere ben cristallizzato; si può però precipitare dalla soluzione alcoolica con etere.

La determinazione di bario del sale disseccato a 150° ha fornito i seguenti dati:
Gr. 0,2381 diedero gr. 0,0832 di SO^4Ba.

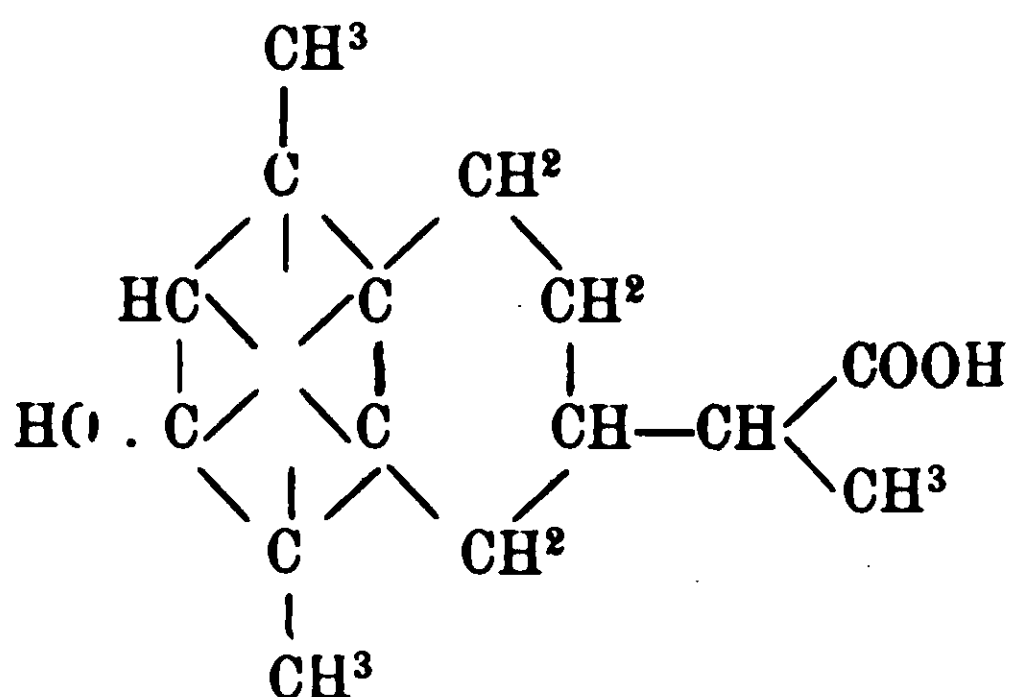
	calcolato per $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba$	trovato
Ba	20,64	20,53

La soluzione acquosa del suddetto sale raffreddata a 0°, si comporta in modo del tutto simile alla soluzione del santoninato baritico; cioè l' acido cloridrico diluito, freddo e in difetto, non dà alcun precipitato; ma estraendo con etere e svaporando a temperatura ordinaria si ottiene l'acido desmotropo-santoninico dapprima vischioso e poi cristallino che non si conserva lungo tempo, perchè lentamente sfiorisce mutandosi nel lattone. Invece un eccesso di acido cloridrico aggiunto alla soluzione del sale baritico a caldo precipita direttamente il lattone come avviene col sale baritico dell'acido santoninico.

Riduzione della Desmotropo-santonina.
Acido desmotropo-santonoso.

L' idrogeno nascente agisce sulla Desmotropo-santonina come

sopra gli altri lattoni e forma l'acido dimetil-ossitetraidro-naftil-propionico

```
              CH³
               |
               C      CH²
             / | \  /    \
         HC\     /C       CH²
          |       |        |          ,COOH
    HO . C/       \C       CH—CH<
           \  | /  \     /        \CH³
               C      CH²
               |
              CH³
```

che chiamerò Desmotropo-santonoso.

Lo preparai aggiungendo un eccesso di polvere di zinco ad una soluzione di una parte di Desmotropo-santonina in 40 di acido acetico al 72 %; scaldando per più ore a b. m., filtrando in seguito la soluzione acetica calda e precipitando con molt' acqua l' acido ottenuto insieme ad una piccola quantità di Desmotropo-santonina inalterata. Il precipitato lo trattai con soluzione di carbonato sodico che discioglie il solo acido che infine dalla soluzione alcalina filtrata tornai a precipitare con acido cloridrico.

Depurato per cristallizzazioni dall'alcool, cristallizza in aghi spesso riuniti a mammelloni; fonde a 175°; è solubile nell'alcool, nell'etere e nell'acido acetico, quasi insolubile nell'acqua; fa sali coi carbonati alcalini.

I dati analitici conducono alla formola $C^{15}H^{20}O^{3}$, infatti :

I. gr. 0,2075 (seccato a 100°) diedero gr. 0,5544 di CO^{2} e gr. 0,1505 di $H^{2}O$.

II. gr. 0,2475 diedero gr. 0,6575 di CO^{2} e gr. 0,1791 di $H^{2}O$.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C	72,58	72,86	72,45
H	8,06	8,06	8,04

La formola $C^{15}H^{20}O^{3}$ viene pure confermata dalla grandezza molecolare determinata col metodo crioscopico in soluzione acotica. Ho voluto anche determinare analogamente la grandezza molecolare del suo isomero, acido santonoso fusibile a 179-180°, cho fu otte-

nuto la prima volta da S. Cannizzaro e Carnelutti [1] riducendo la santonina con acido jodidrico e fosforo rosso; in seguito da me [2] per l'azione del cloruro stannoso sulla soluzione cloridrica della santonina.

	Acido Desmotro-santonoso	Acido santonoso	Teoretico
Concentrazione della soluzione p. % .	2,91	2,59	
Abbassamento del ponto di congelazione	0°,41	0°,38	
Coefficiente d'abbassamento	0°,1408	0°,1467	
Costante per l'acido acetico	34,92	36,37	39
Peso molecolare.	277.	266.	248

L' acido desmotropo-santonoso differisce dal suo isomero acido santonoso per tutti i caratteri fisici compreso il potere rotatorio, come si rileva dai seguenti dati:

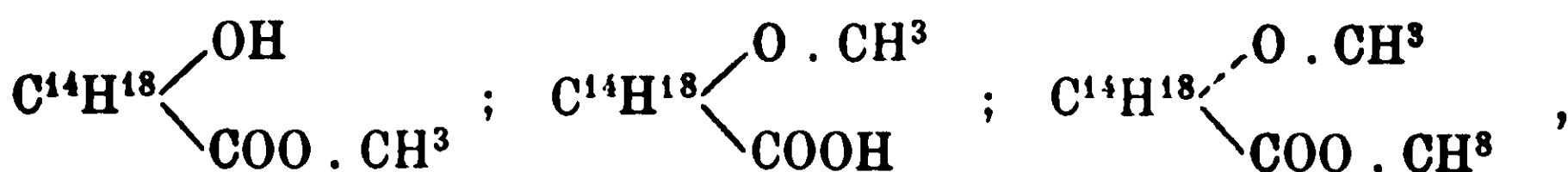
Per grammi 5,0035 di acido desmotropo-santonoso, sciolti nell'alcool al volume di 100 cmc. la deviazione a sinistra, impiegando un tubo di 200 mm., fu di 5°,20': da cui il potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]18^0_D = -53^0,19'.$$

Per grammi 5,0235 di acido santonoso sciolto nell'alcool al volume di 100 cmc. la deviazione a destra, impiegando un tubo di 200 mm., fu di 7°,32'; da cui si deduce che il potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]18^0_D = +74^0,56'.$$

L'acido desmotropo-santonoso ha le stesse funzioni degli acidi ossibenzoici, infatti ho potuto preparare i tre seguenti composti metilici:

$$C^{14}H^{18}\begin{cases}OH\\COO\,.\,CH^3\end{cases} ; \quad C^{14}H^{18}\begin{cases}O\,.\,CH^3\\COOH\end{cases} ; \quad C^{14}H^{18}\begin{cases}O\,.\,CH^3\\COO\,.\,CH^3\end{cases} ,$$

(1) Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 393.

(2) Rend. Reale Accademia dei Lincei 1893, 1° sem.

i quali per la loro genesi e specialmente per il loro comportamento cogli alcali, dimostrano con tutta evidenza l'esistenza di due ossidrili, uno fenico e l'altro carbossilico.

Etere metilico dell'acido desmotropo-santonoso $C^{14}H^{18}\left\langle\begin{matrix} OH \\ COO\ .\ CH^3 \end{matrix}\right.$.

Lo preparai facendo agire l' acido cloridrico gassoso , sulla soluzione nell'alcool metilico dell'acido desmotropo-santonoso.

Dopo aver distillato una gran parte dell'alcool versai la soluzione alcoolica in una acquosa e diluita di carbonato sodico. L'etere si precipita prima molle, ma poi lentamente si rapprende in una massa dura, che è solubile nell'etere e da questo solvente per lento svaporamento si depone cristallizzata in aghi riuniti a mammelloni, oppure in piccole tavole. Fonde a 95 e 96°.

I dati analitici confermano la formola $C^{15}H^{19}(CH^3)O^3$.

Gr. 0,1810 (seccato nel vuoto) diedero gr. 0,4855 di CO^2 e gr. 0,1351 di H^2O.

	calcolato	trovato
C	73,28	73,15
H	8,39	8,30

Quest' etere si discioglie rapidamente a freddo nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini formando il composto metallico corrispondente $C^{14}H^{18}\left\langle\begin{matrix} OM \\ COO\ .\ CH^3 \end{matrix}\right.$, dal quale coll'anidride carbonica si riprecipita l'etere metilico inalterato. Però lasciando la soluzione alcalina dell'etere a sè per molto tempo alla temperatura ordinaria, oppure riscaldandola per qualche minuto, allora l'etere si saponifica completamente e l'anidride carbonica non dà alcun precipitato, mentre un acido forte riprecipita l' acido desmotropo-santonoso.

Etere etilico $C^{14}H^{18}\left\langle\begin{matrix} OH \\ COO\ .\ C^2H^5 \end{matrix}\right.$. Lo preparai collo stesso metodo del metilico; è però una sostanza vischiosa, che forse per la temperatura estiva non ho potuto cristallizzare, è pure solubile negli idrati alcalini e l' anidride carbonica la riprecipita inalterata e vischiosa.

Metil-desmotropo-santonito metilico $C^{14}H^{18}\langle{}^{OCH^3}_{COOCH^3}$. Lo preparai facendo agire per ogni grammo di Desmotropo-santonito metilico, sciolto in 15 cmc. di alcool metilico insieme a gr. 0,3 di sodio, 3 cmc. di joduro di metile, in un apparecchio a ricadere coll' aumento di 1 atmosfera di pressione. Dopo circa due ore di riscaldamento cessa lo sviluppo gassoso (ossido di metile) ed allora la reazione è completa. Distillai l' alcool metilico e l' eccesso di joduro di metile ed al residuo aggiunsi acqua per sciogliere il joduro di sodio: restò un olio denso giallognolo, che lavai con una soluzione d'anidride solforosa, seccai sul cloruro di calcio, e purificai distillandolo alla pressione di 80 mm. raccogliendo il prodotto che passava fra 300° e 305°.

È un liquido incoloro, poco scorrevole, come la glicerina, raffreddato con neve e sale si solidifica assumendo l' aspetto di una massa vetrosa, trasparente.

È insolubile nelle soluzioni acquose degli idrati alcalini sia a freddo, come a caldo, essendo l' idrogeno del carbossile e quello dell'ossidrile fenico sostituiti dal metile.

Acido metil-desmotropo-santonoso, $C^{14}H^{18}\langle{}^{OCH^3}_{COOH}$. L' ottenni saponificando a caldo il suo etere metilico sciolto nell'alcool metilico un idrato sodico e dopo aver saturata la soda con anidride carbonica, distillato l' alcool metilico e ripreso il residuo con acqua, lo precipitai con acido solforico. Si presenta vischioso, è solubilissimo nell'etere e nell'alcool, ma difficilmente cistallizza da questi due solventi ; solo si depone lentamente cristallizzato in piccoli mammelloni bianchi per spontaneo svaporamento alla temperatura ordinaria della sua soluzione nell'etere petrolico. Sul primo i mammelloni sono molli, col tempo divengono duri ed allora fondano bene fra 97 e 98°. Fa sali coi carbonati alcalini.

I dati analitici corrispondono per la formola $C^{14}H^{18}\langle{}^{OCH^3}_{COOH}$.

Gr. 0,1824 (seccato nel vuoto) diedero gr. 0,4886 di CO^2 e gr. 0,1382 di H^2O.

	calcolato	trovato
C	73,28	73,06
H	8,39	8,42

Azione dell'idrato potassico sopra l' acido desmotropo-santonoso.

L' acido desmotropo-santonoso fuso col doppio peso di potassa, entro palloncini immersi in un bagno di lega scaldato a 360°, per circa $^3/_4$ d'ora, sviluppa idrogeno, si scinde nei sali potassici dell'acido propionico e del dimetil-naftolo e le quantità di questi prodotti corrispondono in modo molto soddisfacente alle quantità espresse dall'equazione :

```
           CH3
           |      H H
           C      C
         / | \  /   \
      HC\   /C       CH H
        |    |       |        COOK
   KO . C/   \C      CH————CH<          =
         \ | / \   /          CH3
           C      C
           |      H H
          CH3
```

Composto bipotassico dell'acido desmotropo-santonoso

```
              CH3
              |     H
              C     C
            / | \ / | \
         HC\   /C\   /CH              COOK
= H2 +    |             |     + CH2<
     KO . C/   \C/   \CH              CH3
            \ | / \ | /
              C     C
              |     H
             CH3
```

idrogeno dimetil-naftolato potassico propionato potassico

Separai il dimetil-naftolo dall' acido propionico, sciogliendo nell'acqua il contenuto dei palloncini e precipitando con anidride carbonica il naftolo, che poi separai anche dalla sostanza minerale precipitata insieme per mezzo dell' etere. Il residuo ottenuto per svaporamento dell' etere, ch' era leggermente colorato, fondeva a 132°; ma purificato distillandolo in corrente di vapore il suo punto di fusione salì a 135-136°.

Per stabilire l'identità di questo dimetil-naftolo con quello preparato da S. Cannizzaro e Carnelutti [1] per azione della barite

[1] Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 406.

sull'acido santonoso (fusibile a 179-180^0) e sull'acido isosantonoso (fusibile a 153^0), il quale uaftolo fonde pure a 135^0, ne feci l'etere metilico e trovai che anche l'etere coincide perfettamente per tutte le proprietà fisiche con quello di Cannizzaro e Carnelutti.

Feci la ricerca e la determinazione dell' acido propionico nel modo seguente:

Acidificai con acido solforico il liquido, dal quale avevo precipitato il naftolo coll' anidride carbonia, lo distillai in corrente di vapore, saturai le acque acide distillate con idrato di bario ed eliminai l'eccesso di questo con anidride carbonica.

Purificai il propionato di bario portando a secco la soluzione, riprendendo il residuo con pochissima acqua e precipitando con alcool assoluto. Le materie estranee restano quasi tutte disciolte ed il sale baritico si depone leggermente colorato.

Bollendo per mezz' ora la soluzione acquosa e diluita di questo sale con un lieve eccesso di nitrato d'argento si ottiene per filtrazione una soluzione perfettamente scolorata, dalla quale si depone il propionato argentico purissimo cristallizzato in aghi.

L'analisi del propionato argentico ha dato i seguenti risultati:

I. gr. 0,2961 (seccato a 100^0) diedero gr. 0,2152 di CO^2 e gr. 0,0738 di H^2O.

II. 0,3171 diedero gr. 0,1885 di Ag.

	calcolato per $C^3H^5O^2Ag$	trovato I.	trovato II.
C	19,92	19,82	—
H	2,77	2,77	—
Ag	59,59	—	59,45

Oltre questi dati analitici, anche per le proprietà caratteristiche dell'acido libero, e per la forma cristallina e la solubilità dei sali di bario e di argento, non vi ha dubbio che l'acido distillato col vapor d'acqua sia il propionico.

Inoltre la scomposizione dell' acido desmotropo-santonoso in dimetil-naftolo, acido propionico ed idrogeno è quasi teoretica se le fusioni colla potassa si fanno con un grammo d' acido per volta, come potrà rilevarsi dai dati seguenti:

Gr. 5,000 di acido desmotropo-santonoso diedero gr. 3,375 di dimetil-naftolo (fusibile a 132^0); gr. 2,43 di propionato baritico

secco e cmc. 502,5 di idrogeno umido, misurato alla pressione di 758,5 mm. ed alla temperatura di 21°.

		calcolato	trovato
Dimetil-naftolo	$C^{12}H^{12}O$	3,47	3,37
Acido propionico	$C^3H^6O^2$	1,49	1,27
Idrogeno	H^2	0,04	0,04

Questa scomposizione netta e quantitativa a temperatura fissa dell'acido desmotropo-santonoso, non lascia alcun dubbio sulla formola di struttura del suddetto acido. Le successive trasformazioni poi, blande e quantitativamente complete, che dalla Santonina conducono infine al dimetil-naftolo ed all' acido propionico sono, mi pare, la conferma più evidente della formola adottata per la Santonina dal Prof. S. Cannizzaro.

Azione dell'idrato potassico sulla Desmotropo-santonina. Isodesmotropo-santonina.

La Desmotropo-santonina fusa col doppio peso d'idrato potassico, al di là di 300°, subisce una scomposizione assai profonda; infatti la massa fusa disciolta nell' acqua dà coll' anidride carbonica un tenue precipitato, mentre il restante si precipita bruno e vischioso con un acido.

Non è così, se la potassa agisce verso 210°; la Desmotropo-santonina si trasforma rapidamente e completamente nel sale potassico di un ossiacido isomero al desmotropo-santoninico, e da questo sale per mezzo di un acido si precipita il lattone corrispondente, che è isomero alla Desmotropo-santonina.

Ho trattato nelle stesse condizioni la Santonina colla potassa caustica a 210°: essa in modo analogo si trasforma nettamente nel sale potassico di un ossiacido, isomero all' acido santoninico di Hesse (1), cioè nello stesso acido santonico, che fu ottenuto dal Prof. Cannizzaro e Sestini (2) per l'azione prolungata della barite sulla Santonina.

(1) Berl. Ber. Vol VI, p. 1280.
(2) Gazz. chim. ital. Vol. III, p. 241.

Col seguente processo trasformai la Desmotropo-santonina nel suo isomero:

Introdussi in piccoli palloncini a collo stretto della capacità di 100 cmc., grammi 5 di Desmotropo-santonina, gr. 5 d'idrato potassico e cmc., 5 di acqua: quindi immersi i palloncini in un bagno di lega riscaldato fra 210° e 220°.

Sul primo si disciolse il tutto nell'acqua; poi per rapida ebollizione il liquido si concentrò, sinchè si rapprese in una massa solida e biancastra, che mi affrettai togliere dal bagno, poichè un ulteriore riscaldamento l'avrebbe colorato in bruno.

Durante l'ebollizione non notai sviluppo di gas.

Disciolsi il contenuto dei palloncini in acqua, saturai la soluzione con anidride carbonica per assicurarmi l'assenza di sostanze di natura esclusivamente fenica o naftolica; infine aggiunsi poco a poco acido solforico diluito, il quale precipitò una sostanza molle, che si ridiscioglieva subito nel bicarbonato potassico, ancora non decomposto.

Il precipitato da molle diviene dopo qualche ora duro e cristallino, e subisce rapidamente tale trasformazione se si riscalda in seno all'acqua a 100°. Così modificato non è più solubile nei carbonati alcalini. Nelle acque resta in soluzione soltanto l'eccesso di acido solforico ed il solfato potassico.

Il rendimento è teoretico. Il prodotto si purifica facilmente cristallizzandolo prima coll'alcool e poi coll'etere; si presenta in aghi solubili nell'alcool e nell'acido acetico, più a caldo che a freddo, poco solubili nell'etere e nell'acqua bollente. Fonde fra 187-188° con leggera scomposizione.

I risultati dell'analisi di un campione, seccato a 120°, conducono alla formola $C^{15}H^{18}O^{3}$.

Gr. 0,1913 diedero gr. 0,5134 di CO^{2} e gr. 0,1285 di $H^{2}O$.

	calcolato	trovato
C	73,17	73,19
H	7,32	7,46

Il gruppo lattonico di questo secondo isomero della Santonina si apre facilmente quando si discioglie tale sostanza nelle soluzioni degl'idrati alcalini ed alcalini terrosi e con prolungato riscaldamento anche in quelle dei carbonati alcalini; così si formano i sali del-

l'ossiacido $C^{15}H^{20}O^{4}$; dei quali ho preferito il baritico per l'analisi e per ottenere l'acido libero.

Conserva pure l' OH fenico della Desmotropo-santonina, dalla quale deriva; infatti dà un acetil-derivato; non si combina colla fenilidrazina: ridotta con acido acetico e polvere di zinco si trasforma in un acido $C^{14}H^{19}O—COOH$, isomero al Desmotropo-santonoso; mentre la Santonina ridotta collo stesso metodo, contenendo il CO chetonico, genera il Santonone [1]

$$C^{13}H^{16}O^{2}\begin{matrix} / & C & — & C & \backslash \\ & \| & & \| & \\ \backslash & CH & & HC & / \end{matrix}C^{13}H^{16}O^{2}$$

prodotto di condensazione, che può considerarsi come un composto intermedio di riduzione della Santonina, poichè ne conserva il gruppo lattonico. Molto probabilmente il secondo nuovo isomero della Santonina deve avere la stessa struttura della Desmotropo-santonina, e differire soltanto per la posizione nello spazio degli atomi d'idrogeno rispetto al gruppo laterale lattonico: perciò credo opportuno chiamarla *Iso-desmotropo-santonina.*

Il suo potere rotatorio specifico è nello stesso senso di quello della Desmotropo-santonina, ma un poco più forte, infatti:

Per gr. 1,3204 di Iso-desmotropo-santonina, sciolta in 100 cmc. di alcool, la deviazione a destra, impiegando un tubo di mm. 219,65, fu di $3^{0},42',36''$; da cui si deduce che il potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]28^{0}_{D} = + 127^{0},55'$$

mentre la media di due determinazioni del potere rotatorio specifico della Desmotropo-santonina è per

$$[\alpha]18^{0}_{D} = + 110^{0},18'$$

Acetil-iso-desmotroposantonina $C^{15}H^{17}O^{3}$, $C^{2}H^{3}O$.

L'acetilcomposto si prepara facendo bollire per circa mezz'ora l'Iso-desmotropo-santonina disciolta nel decuplo del suo peso di

(1) Grassi-Cristaldi Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte II, p. 123.

anidride acetica con il doppio di acetato sodico fuso. Dopo aver distillato l'eccesso di anidride acetica a pressione ridotta, si lava con acqua il residuo, e si purifica con ripetute cristallizzazioni coli' etere. L' acetil-derivato cristallizza in piccoli prismi lucenti, fusibili a 154°, solubili nell'alcool, nell' etere e nell' acido acetico: saponificato con idrato potassico si scinde in acido acetico e nell' Iso-desmotropo-santonina (fusibile a 187°); mentre l' aceti-lderivato della Desmotropo-santonina, che fonde press'a poco alla stessa temperatura, cioè a 156°, oltre d'avere un'altra apparenza cristallina, saponificato analogamente colla potassa caustica ridà la Desmotroposantonina fusibile a 260°. I due acetil-derivati differiscono anche fra loro per l'intensità del potere rotatorio specifico, infatti:

Per grammi 1,3556 di acetil-iso-desmotropo-santouina, sciolti nell' alcool al volume di 100 cmc. la deviazione a destra, impiegando un tubo di mm. 219,65, fu di 3°,39', da cui si deduce che il suo potere rotatorio specifico è per

$$[\alpha]28^0{}_D = + 122^0,36'$$

Esso è più forte di quello dell' acetil-desmotropo-santonina per la quale:

$$[\alpha]18^0{}_D = + 92^0,51'.$$

Acido iso-desmotropo-santoninico $C^{14}H^{18}O\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown COOH\end{matrix}$.

Ne preparai il sale di bario disciogliendo la Iso-desmotropo-santonina nella barite, saturando l' eccesso di questa con anidride carbonica (la quale oltre al carbonato di bario precipita a lungo andare anche un poco di lattone) ed infine svaporando la soluzione filtrata nel vuoto. Il salo baritico si presenta in croste cristalline molto solubili nell'acqua. La determinazione di bario del sale suddetto seccato a 150° ha dato i seguenti risultati:

Gr. 0,3999 diedero gr. 0,1423 di SO^4Ba.

	calcolato per $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ba$	trovato
Ba	20,64	20,90

La soluzione del sale baritico acquosa, diluita e raffreddata a 0°, con acido cloridrico, pure freddo e diluito ed in difetto, non dà nessun precipitato, ma estraendo con etere e lasciandolo evaporare, resta l'acido iso-desmotropo-santouinico, dapprima vischioso poi si rapprende in una massa cristallina formata da minutissimi aghi, i quali si conservano alla temperatura ordinaria e perciò sono un poco più stabili di quelli dell' acido desmotropo-santoninico, che, come ho detto, spontaneamente sfioriscono e si convertono nel lattone corrispondente. Però riscaldando a b. m. l'acido isodesmotropo-santoninico in soluzione acquosa, per eliminazione di una molecola di acqua si converte nel suo lattone, che si depone cristallino.

La maggiore stabilità dell'acido iso-desmotropo-santoninico relativamente al desmotropo-santoninico, trova una certa analogia con quella dell' acido santonico relativamente all' acido santoninico. Ciò fa supporre che l' azione della potassa a 210°, tanto sulla Desmotropo-santcnina, quanto sulla Santonina, produca una modificazione simile per la quale i due nuovi ossiacidi, che ne derivano, sono più stabili degli ossiacidi dei quali le Santonine adoperate sono i lattoni.

È anche possibile che la stabilità degli ossiacidi dipenda dalla solubilità nell' acqua del loro corrispondente lattone; infatti, la Desmotropo-santonina, che è meno solubile della Santonina e della Iso-desmotropo-santonina, dà un ossiacido instabilissimo; e non si discioglie che difficilmente ed in piccole quantità nelle soluzioni bollenti dei carbonati alcalini; mentre gli ossiacidi delle altre due Santonine si conservano meglio e queste si disciolgono anche nelle soluzioni dei carbonati alcalini dopo una prolungata ebollizione.

Riduzione dell'Iso-desmotropo-santonina.
Acido levo-santonoso.

L'idrogeno nascente disfà il gruppo lattonico della Iso-desmotropo-santonina e la converte in un acido, che per ora chiamerò, Iso-desmotropo-santonoso, oppure acido dimetil-ossitetraidro-naftilpropionico, la cui costituzione deve essere molto simile a quella dell' acido Desmotropo-santonoso già descritto, poichè entrambi derivano da due Santonine che con molta probabilità sono fra loro isomere geometricamente.

Ridussi l' Iso-desmotropo-santonina con acido acetico e polvere di zinco, presso a poco nelle stesse condizioni che ho indicato nella preparazione dell'acido desmotropo-santonoso.

Alcune volte la riduzione è completa, altre volte si ottiene mescolato con una sostanza cristallina insolubile, per lo meno a freddo, nel carbonato di sodio; sostanza che ancora non ho studiato; e siccome fonde a 198° posso ritenere sin d'ora, che non è nè la Iso-desmotropo-santonina inalterata, che fonde a 187° e nemmeno la Desmotropo-santonina fusibile a 260°.

L'acido purificato con ripetute cristallizzazioni dell'alcool cristallizza in aghi riuniti a mammelloni; è solubile nell'alcool, nell'etere e nell' acido acetico; è quasi insolubile nell' acqua e fonde fra 176-177°.

I dati analitici di un campione di acido, disseccato a 100°, confermano la sua formola $C^{15}H^{20}O^{3}$.

I gr. 0,1776 diedero gr. 0,4727 di CO^2 e gr. 0,1282 di H^2O.
II. gr. 0,1881 diedero gr. 0,4988 di CO^2 e gr. 0,1374 di H^2O.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C	72,58	72,58	72,32
H	8,06	8,02	8,12

La determinazione del potere rotatorio specifico dell' acido iso-desmotropo-santonoso ha rivelato delle importantissime relazioni esistenti fra esso e gli acidi, Santonoso fusibile a 179-180° (1) ed Iso-santonoso fusibile a 153-155° (2) relazioni che oltre a stabilire la loro stereo-isomeria, servono anche a stabilire la vera costituzione di questi due ultimi acidi.

Infatti :

Per gr. 4,9068 di acido Iso-desmotropo-santonoso, disciolto in alcool al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di 219,65^{mm}, la deviazione a sinistra fu di 8°,1′48″, da cui si deduce che il potere rotatorio specifico è per:

$$[\alpha]28^{0}_{D} = -74^{0},30'.$$

(1) Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 393.
(2) » » » » » » » p. 400.

Mentre da una determinazione del potere rotatorio specifico, di una soluzione alcoolica, di acido santonoso (preparato per riduzione della santonina con HJ e purificato per sublimazione) Cannizzaro e Carnelutti trovarono per

$$[\alpha]20^0_D = + 74^0,25'48''$$

ed io ho trovato con una soluzione alcoolica di acido santonoso, preparato per l'azione del cloruro stannoso sulla Santonina [1] per

$$[\alpha]18^0_D = + 74^0 56'.$$

La soluzione alcoolica contenente pesi uguali di acido iso-desmotropo-santonoso (fusibile a 176-177°) e di acido santonoso (fusibile a 179-180°), è inattiva. Se si evapora non si ottengono più i cristalli aciculari dei due acidi attivi; ma bensì delle piccole tavole, che hanno la stessa apparenza di quelli dell'acido Iso-santonoso inattivo (fusibile a 153-155°), ottenuto da Cannizzaro e Carnelutti, insieme al dimetil-naftolo, per azione della barite sull'acido santonoso [2].

I piccoli cristalli fondono però fra 153-158°; ma non v'è alcun dubbio sulla loro identità con quelli dell'acido isosantonoso inattivo, poichè essi contengono un po' delle forme attive non combinate e basta soltanto fonderli e poi farli solidificare perchè rifondano completamente a 153°.

La stereo-isomeria degli acidi iso-desmotropo-santonoso, santonoso ed isosantonoso è anche confermata in un modo assai elegante dai loro eteri etilici.

L'etere etilico dell'acido iso-desmotropo-santonoso fonde come quello dell'acido santonoso fra 116° e 117° e ne presenta anche le stesse apparenze e gli stessi caratteri di solubilità; ma non è identico, perchè devia il piano della luce polarizzata di altrettanti gradi a sinistra, quanti ne devia a destra l'etere etilico dell'acido santonoso. Infatti:

Per gr. 1,3540 d'Isodesmotropo-santonito etilico, sciolto in alcool

[1] Rend. R. Acc. Lincei, I sem., 1893.
[2] Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 409.

al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di 219,65 mm., la deviazione a sinistra fu di 2°,6'; da cui si deduce che

$$[\alpha]27^0_D = -70^0,37'.$$

Per gr. 1,3540 di Santonito etilico, disciolto in alcool al volume di 100 cmc. ed impiegando un tubo di 219,65 mm., la deviazione a destra fu di 2°,6'36"; da cui si deduce che per

$$[\alpha]27^0_D = +70^0,57'.$$

La soluzione alcoolica poi, contenente pesi uguali dei due eteri è inattiva e per svaporamento dà dei cristalli di un etere fusibile fra 125-126°, cristallizzato con una apparenza del tutto differente da quella dei due eteri attivi, che, come ho detto, fondono entrambi fra 116-117°; ed è invece, identico all' etere etilico dell'acido iso-santonoso inattivo preparato dal Prof. Cannizzaro [1].

L' etere etilico iso-santonoso si può anche ottenere eterificando il miscuglio fatto a parti uguali dei due acidi santonoso ed iso-desmotropo-santonoso. L'etere iso-santonoso saponificato dà l'acido iso-santonoso fusibile a 153°.

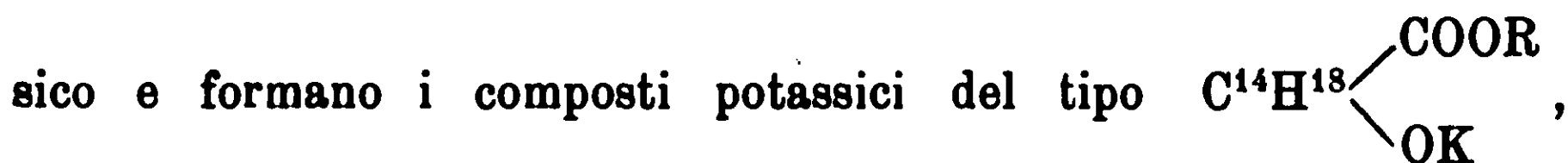
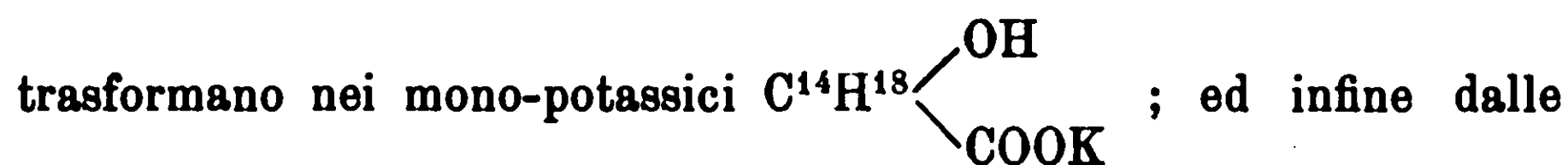
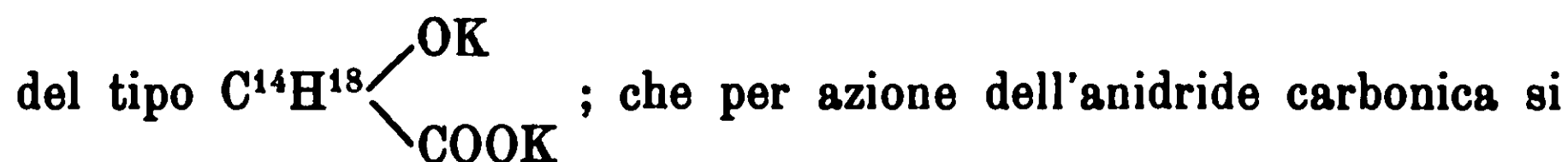
Le soluzioni di quest'etere sono naturalmente inattive; però esso vi ci si trova dissociato nei due eteri attivi, come lo dimostra la determinazione del peso molecolare mediante il metodo crioscopico in soluzione acetica, infatti :

	Sperimentale	Teoretico
Concentrazione della soluzione per %	2,50	
Abbassamento del punto di congelazione	0°,34	
Coefficiente d'abbassamento	0°,136	
Costante per l'acido acetico	37,53	39
Peso molecolare	287	276

Anche gli eteri metilici dei due acidi attivi, si rassomigliano moltissimo: entrambi sono solubilissimi nei solventi ordinari e cristallizzano con estrema difficoltà; il loro punto di fusione può dirsi uguale, poichè l'etere metilico dell'acido santonoso fonde fra 81 e

(1) Gazz. chim. ital. Vol. XII, p. 401.

84° [1] e quello dell' iso-desmotropo-santonoso fonde a 82°. Senza dubbio differiranno soltanto per il senso del loro potere rotatorio della luce polarizzata.

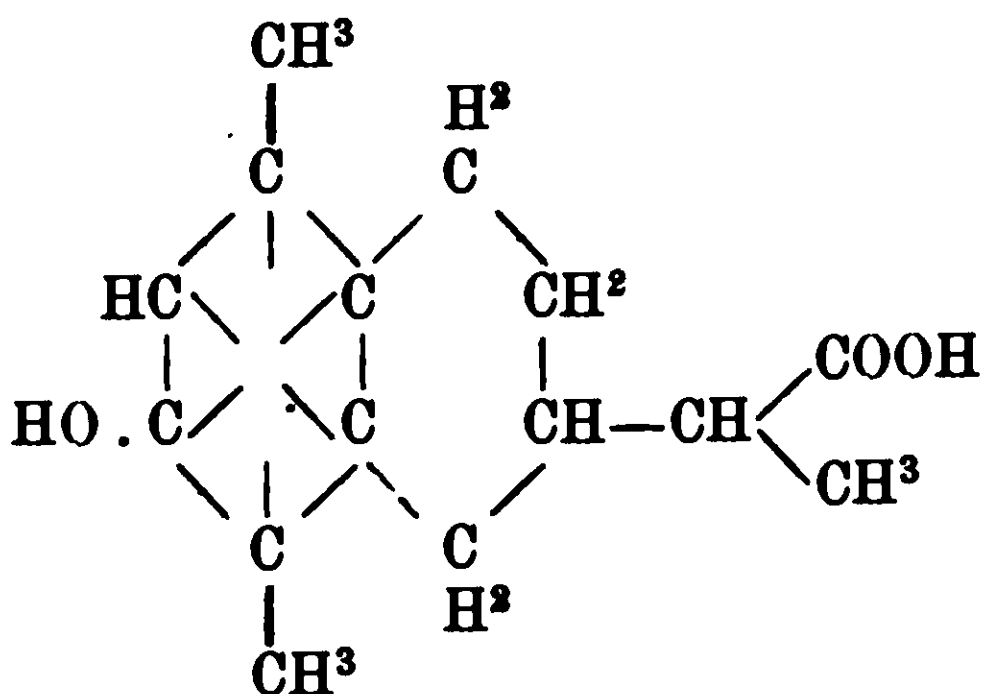
Di più gli eteri dei tre acidi santonosi stereo-isomeri sono come gli eteri dell'acido desmotropo-santonoso solubili nell'idrato potassico e formano i composti potassici del tipo $C^{14}H^{18}\begin{cases} COOR \\ OK \end{cases}$, i quali vengono decomposti dall'anidride carbonica, con precipitazione dell' etere inalterato. Se si lascia la soluzione alcalina a sè per qualche tempo e subito se si riscalda, gli eteri sono saponificati dall'eccesso d' idrato potassico e si formano i sali bipotassici del tipo $C^{14}H^{18}\begin{cases} OK \\ COOK \end{cases}$; che per azione dell'anidride carbonica si trasformano nei mono-potassici $C^{14}H^{18}\begin{cases} OH \\ COOK \end{cases}$; ed infine dalle soluzioni di questi sali si precipitano i corrispondenti acidi santonosi per l'aggiunta di un acido forte.

Siccome gli eteri cristallizzati difficilmente vengono bagnati dalla soluzione d' idrato potassico, lentamente vi si disciolgono e l' anidride carbonica non dà che un tenue precipitato perchè la più gran parte che si è disciolta è già stata saponificata. Se però alla soluzione degli eteri fatta in poco alcool, si aggiunge un egual volume di una soluzione concentrata d'idrato potassico, si può diluire con acqua quanto si vuole ma la soluzione resta sempre limpida e coll'anidride carbonica si riprecipitatutto l'etere inalterato.

Questa proprietà degli eteri di disciogliersi nella potassa caustica, serve a confermare l' esistenza dell' ossidrile fenico in tutti gli acidi santonosi conosciuti. Colla rivelazione poi della stereoisomeria fra due antichi acidi santonosi e dell'acido iso-desmotropo-santonoso, e colla genesi di quest' ultimo, mediante reazioni nette, che non lasciano alcun dubbio nella sua struttura, si può concludere :

1° Che gli acidi iso-desmotropo-santonoso, ed iso-santonoso

[1] Cannizzaro e Carnelutti, Gazz. chim. ital. Vol. XII, p.

hanno una costituzione molto simile a quella del desmotropo-santonoso

```
            CH³
            |      H²
            C      C
          / | \  /   \
      HC\   /C      CH²
        |    |      |         ,COOH
   HO . C/  \C      CH—CH<
         \ | / \   /          \CH³
           C     C
           |     H²
          CH³
```

Infatti fusi colla potassa caustica a 360° si scindono tutti nettamente in idrogeno, dimetil-naftolo ed acido propionico. Si possono pertanto chiamare tutti con il solo nome di acido ossi-dimetil-tetraidro-naftil-propionico, consistendo molto probabilmente, la loro differennza nella diversa orientazione nello spazio degli atomi d'idrogeno e della catena laterale appartenenti al nucleo tetra-idrogenato.

2° L'acido iso-santonoso inattivo risulta dalla combinazione delle due forme attive; cioè dall'acido iso-desmotropo-santonoso levogiro ed al santonoso destrogiro; perciò questi acidi si devono chiamare da ora innanzi così:

Racemo-santonoso, l'inattivo; Destro-santonoso, il Santonoso; e Levo-santonoso, l'Iso-desmotropo-santonoso.

Per l'acido desmotropo-santonoso, che si distacca da tutti gli altri, è giusto conservare il nome che gli fu dato.

3° Delle quattro Santonine desmotropiche, corrispondenti ai quattro acidi santonosi, per ora non se ne conoscono che due: La Desmotropo-santonina da cui deriva l'acido desmotropo-santonoso, e l'Iso-desmotropo-santonina da cui deriva l'acido levo-santonoso. È molto probabile l'esistenza delle altre due Santonine e tenterò con ulteriori ricerche di ottenere quella corrispondente all'acido destro-santonoso, dalla quale mi sarà facile di preparare l'inattiva.

Sarà pure importante contributo alla chimica della Santonina lo studio delle relazioni esistenti fra la struttura ed il potere rotatorio specifico dei suoi numerosissimi derivati; per esempio, si è già osservato che tutte le volte che si disfà o si scioglie il legame

lattonico, la rotazione diminuisce notevolmente e molte volte diviene di senso contrario; siccome pure la differenza fra i poteri rotatori specifici di due isomeri si mantiene con certa approssimazione anche per i loro derivati.

Mi riservo pubblicare in seguito lo studio di altri derivati degli acidi santonosi stereo-isomeri e di illustrarli mediante lo studio cristallografico, che sarà fatto da persona competente.

Roma. Laboratorio di chimica della R. Università. Agosto 1893.

Sopra alcuni eteri del tribromofenolo simmetrico;

nota di GIOVANNI DE VARDA.

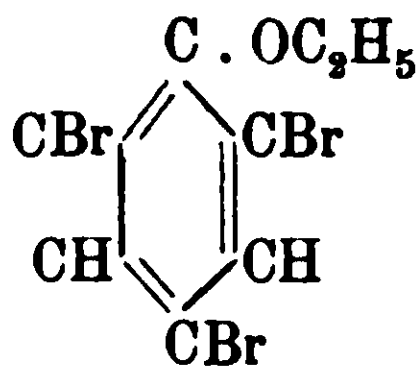
(*Giunta il 14 agosto 1893*).

Fin da tempo avevo preparati alcuni eteri tribromofenolici e tentato di combinare uno di questi (l'etilico) col mercurio, seguendo le norme con cui è stato ottenuto il mercuriodifenile [1], ma per cause diverse dovetti interrompere lo studio e quindi pel momento non posso che limitarmi alla pubblicazione dei tre eteri, che formano oggetto della presente nota.

L'*etere tribromofenolmetilico s.* preparato da Reinecke [2] facendo agire bromo ed acqua sull' acido anisico ed avuto ancora per l'azione del bromo sull' anisol, l' ottenni io pure ponendo invece in tubo chiuso e per un'ora a b. m. gr. 5 di tribromofenolo s. gr. 0,85 di potassa sciolta in alcool e gr. 5 di joduro di metile; abbandonando il miscuglio alla temperatura ordinaria la reazione non si compie. Decantai i cristalli formatisi, lavai con alcool e quindi con acqua e feci ripetutamente cristallizzare dall' alcool. Il prodotto puro piuttosto abbondante (gr. 4) presentasi in cristalli aghiformi, senza colore, che fondono a 87-87°,5 in un liquido pure privo di colore e che hanno tutte le proprietà del *tribromofenolato metilico s.*

(1) Otto, Dreher, A. **154**, 93.
(2) Reinecke, Z. **1866**, 366.

Etere tribromofenoletilico s.

$$\begin{array}{c} C\,.\,OC_2H_5 \\ CBr \diagup \quad \diagdown CBr \\ | \qquad \| \\ CH \diagdown \quad \diagup CH \\ CBr \end{array}$$

S'impiegano tribromofenolo s., potassa sciolta io alcool e joduro di etile nelle richieste proporzioni per avere il fenolato etilico corrispondente e si tengono per un'ora in tubo chiuso ed a b. m.; a temperatura ordinaria la reazione non avviene. I cristalli formatisi, bruno-scuri, separati per decantazione dal liquido alcalino, si riprendono con acqua e raccolgono sopra un filtro. Il composto ottenuto è fatto cristallizzare dall' alcool bollente aggiungendo nero animale. Per raffreddamento si separano lunghi aghi senza colore, che fondono a 72-73^0. Il rendimento ascende a circa due terzi del tribromofenolo impiegato.

All'analisi dette numeri, che corrispondono a quelli richiesti dal *tribromofenolato etilico s.*

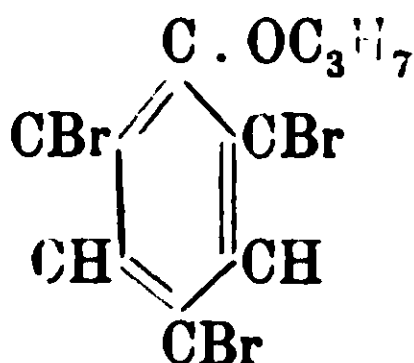
Gr. 0,2847 di sostanza diedero gr. 0,4001 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_8H_7OBr_3$
Br	66,84	66,85

Il prodotto allo stato di purezza non ha alcun sapore, emette un leggier odore, che ricorda quello del tribromofenolo s., ed è sublimabile in aghi microscopici. Non si scioglie nell'acqua; è solubile nell' alcool e nell' acido acetico e molto più nell' etere, nel cloroformio e nella ligroina.

Etere tribromofenolpropilico s.

$$\begin{array}{c} C\,.\,OC_3H_7 \\ CBr \diagup \quad \diagdown CBr \\ | \qquad \| \\ CH \diagdown \quad \diagup CH \\ CBr \end{array}$$

Il processo seguito nel preparare il nuovo etere è ancor quello sopradescritto per il tribromofenolato etilico. In seguito alla rea-

zione fra joduro di propile, potassa sciolta in alcool e tribromofenolo s. si isola dalla soluzione alcoolica un olio pesante ed alquanto colorato in giallo. Il liquido oleoso si lava con acqua, si scioglie a 40° in poco alcool e si filtra. Così operando (1) si ottengono per raffreddamento degli aghi privi di colore, che raccolti e ricristallizzati dall'alcool fondono a 33-34°. Il reddito e di poco inferiore a quello accennato nella precedente reazione.

Il composto così ottenuto è il *tribromofenolato propilico s.*, come lo dimostra la seguente analisi:

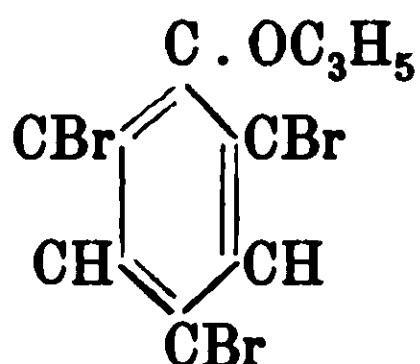
Gr. 0,2503 di sostanza dettero gr. 0,3768 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_9OBr_3$
Br	64,06	64,34

Per quanto riguarda l'odore, il sapore e la solubilità di detto etere non resta che ripetere le proprietà precedentemente indicate pel tribromofenolato etilico s. Riscaldato non sublima ma emette vapori che si condensano sotto forma di goccioline oleose.

Etere tribromofenolallilico s.

```
        C . OC3H5
       //  \
  CBr        CBr
    |        ||
    |        ||
  CH         CH
     \\    /
        CBr
```

Il tribromofenolo s. dà già a temperatura ordinaria il fenolato allilico corrispondente, lasciandolo con la quantità necessaria di potassa sciolta in alcool e joduro d'allile per 12 ore in vaso chiuso. Il prodotto della reazione, cristallino e giallo-scuro, si decanta, si tratta con acqua, nella quale è insolubile, e dopo raccolto sopra un filtro si cristallizza più volte dall'alcool bollente. La sostanza, che per raffreddamento del solvente si isola, è rappresentata da numerosi aghi senza colore, fusibili a 77° e del peso eguale circa alla metà di quello del tribromofenolo s. adoperato.

(1) In certe altre condizioni il prodotto si separa oleoso, talvolta però è sufficiente versarlo in altro vaso perchè solidifichi tosto in una massa cristallina.

I risultati analitici sono i seguenti:

Gr. 0,2617 di sostanza dettero gr. 0,3967 di AgBr.

In 100 parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_7OBr_3$
Br	64,50	64,69

La reazione si è quindi svolta nel modo desiderato, dando luogo alla formazione del *tribromofenolato allilico s.*

Quanto è stato detto riguardo alle solubilità, odore, sapore ed attitudine a sublimare dell'etere tribromofenoletilico s. vale anche pel composto allilico.

Allo scopo d'ottenere altri due eteri trattai una soluzione alcoolica di tribromofenolato potassico s. successivamente con joduro isobutilico e joduro isoamilico in quantità un poco eccedente quella teoricamente richiesta. La reazione non si compie a temperatura ordinasia, ma tenendo per un' ora il miscuglio in tubo chiuso ed a b. m. In ambi i casi si isola un olio denso e giallognolo, che devesi distillare a pressione ridotta per evitare una parziale scomposizione e quindi perdite non indifferenti.

Tostochè mi sarà possibile disporre del necessario per detta operazione continuerò lo studio dei due prodotti.

Altri eteri di simil genere mi proposi di preparare coi prodotti da me già ottenuti dalla condensazione della metanitrobenzaldeide col tribromofenolo simmetrico e paramonobromofenolo. Quanto prima spero di poter dare in proposito particolareggiate notizie.

Catania. Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico.

Ricerche sul gruppo della canfora. III. Sull'alcool canfolico;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 23 agosto 1893*).

Nella mia nota sulla canfolamina ([1]) descrissi l'alcool canfolico $C_{10}H_{10}OH$ ottenuto per azione del nitrito d'argento sulla base $C_{10}H_{19}NH_2$, e fin da allora considerando i numerosi esempi di trasposizione molecolare che si conoscono in questo genere di reazioni accennai alla possibilità che, malgrado la sua origine, il suddetto alcool non fosse primario.

E il dubbio fu accresciuto da un tentativo di ossidazione fatto posteriormente. Nell'ipotesi che l'alcool fosse stato primario si sarebbe dovuto ottenerne per ossidazione l'acido canfolico corrispondente, facilmente riconoscibile. Invece due prove eseguite, l'una coll'anidride cromica in soluzione acetica, l'altra col miscuglio di acido solforico e bicromato potassico, non diedero alcun risultato concludente. Il liquido, dopo prolungato riscaldamento, si inverdì in ambidue i casi, ma nella soluzione alcalina rimasta dopo allontanamento dell'alcool inalterato e separazione dell'idrato cromicol l'aggiunta d'un acido non produsse precipitato alcuno.

Per stabilire adunque la natura dell'alcool canfolico ricorsi al metodo di Mentschutkin ([2]) il quale consiste, come è noto, nel misurare la velocità di eterificazione del miscuglio equimolecolare di acido acetico e dell'alcool del quale si tratta di determinare la struttura, sapendosi che gli alcoli primari posseggono una velocità iniziale di eterificazione massima (percentuale eterificata dopo un'ora di riscaldamento a 153-154^0) ed un limite di eterificazione pure massimo, i terziari una velocità iniziale ed un limite minimo, mentre i secondari occupano una posizione intermedia.

Adoperai un apparecchio analogo a quello descritto da Mentschutkin e condussi le determinazioni nel modo indicato dall'autore, salvo che sostituii all'acido rosolico come indicatore la fenolftaleina.

([1]) Gazz. chim. XXII, parte II, 109.
([2]) Liebig's Annalen CXCV, 334; CXCVII, 193.

Alcune prove preliminari fatte con un miscuglio di alcool etilico ed acido acetico, mi condussero a risultati concordanti con quelli ottenuti da Mentschutkin.

La miscela dell' alcool canfolico e dell' acido acetico conteneva per gr. 1,0196 del primo gr. 0,3924 del secondo. Il fattore teorico (rapporto tra il peso molecolare dell' acido e la somma di quelli dell' alcool e dell' acido) essendo 0,2778, il reale era 0,2779. Di questo miscuglio furono riempiuti due tubicini. Il primo contenente gr. 0,6343 di liquido fu riscaldato per un'ora a 153°; per neutralizzare l' acido rimanente occorsero cmc. 14 di soluzione titolata di barite contenente gr. 12,58 di BaO_2H_2 per litro, corrispondenti quindi a gr. 0,1761 di acido acetico. La quantità di acido acetico contenuta nei gr. 0,6343 del miscuglio primitivo era di gr. 0,1763, quindi velocità iniziale di eterificazione 0.

Il secondo tubicino contenente gr. 0,6461 di miscuglio fu riscaldato per 42 ore a 155°. Per neutralizzare l' acido che non avea preso parte alla reazione occorsero cmc. 13,8 della suddetta soluzione baritica, pari a gr. 0,1736 di acido acetico. L'acido contenuto nei gr. 0,6461 del miscuglio primitivo era gr. 0,1795, quindi si era eterificato il 3,3 per cento.

Si noti inoltre che il contenuto del secondo tubicino, dopo estratto dal bagno, si presentava nettamente diviso in due strati e che un po' dello stesso miscuglio adoperato per le esperienze sulla eterificazione, riscaldato per alcune ore verso i 150°, si separò pure in due strati divenendo capace di decolorare fortemente l' acqua di bromo, mentre il miscuglio primitivo non aveva alcuna azione sullo stesso reattivo. S' era quindi formato un idrocarburo non saturo, identico probabilmente al canfolene $C_{10}H_{18}$ descritto nella memoria sopracitata.

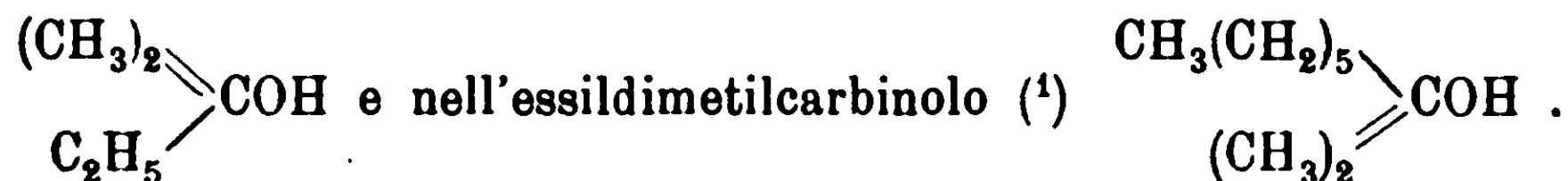
Questi risultati non lasciano alcun dubbio sulla natura dell'alcool canfolico. La velocità iniziale di eterificazione degli alcoli terziari oscilla, secondo Mentschutkin tra 0 e 3,1, il limite tra 0,5 e 9,6 (1); per gli alcoli secondari gli stessi valori oscillano rispettivamente

(1) Per determinare il limite Mentschutkin riscalda alcune volte sino a 216 ore; io giudicai inutile prolungare tanto il riscaldamento, non avendo alcun interesse a conoscere nel mio caso il limite esatto e bastando i risultati ottenuti a precisare l'andamento del fenomeno.

tra 10,6 e 26,5 e tra 50,1 e 63,1; per i primari tra 20,5 e 46,7 e tra 59,4 e 67,6.

Di più sono soltanto gli alcoli terziari quelli che si trasformano parzialmente in idrocarburi non saturi e presentano il fenomeno della separazione della miscela in due strati, dopo un certo tempo di riscaldamento. L'alcool canfolico è quindi un alcool terziario e per conseguenza la sua formazione è accompagnata da trasposizione molecolare.

Questo nuovo esempio, aggiunto agli altri sinora conosciuti, dimostra una volta ancora come l'azione dell'acido nitroso sulle amine primarie della serie grassa non si possa considerare come un metodo generale di preparazione degli alcoli primari, il procedere anormale della reazione essendo altrettanto frequente del normale.

Se la essilamina normale $CH_3 . (CH_2)_5 . NH_2$ e la pseudoessilamina $(C_2H_5)_2CH . CH_2 . NH$ danno gli alcoli primari corrispondenti, la propilamina e la butilamina normale danno, accanto agli alcoli primari, anche i secondari, la trimetilcarbincarbinamina $(CH_3)_3C . CH_2 . NH_2$ e la nonilamina $\begin{matrix} CH_3(CH_2)_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH . CH_2 NH_2$ si trasformano invece rispettivamente nel dimetiletilcarbinolo $\begin{matrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>COH$ e nell'essildimetilcarbinolo [1] $\begin{matrix} CH_3(CH_2)_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\!\!>COH$.

Dalla γ-fenossipropilamina $C_6H_5O . (CH_2)_3 . NH_2$ Lohmann [2] ammette, senza però dimostrarlo, che risulti normalmente l'alcool γ-fenossipropilico $C_6H_5O . (CH_2)_3 . OH$.

Nello stesso gruppo della canfora si conoscono pure alcuni casi in cui la reazione dell'acido nitroso sulle amine pare proceda in modo anormale. Il nitrito di bornilamina $C_8H_{14}\!\!<\!\!\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH . NH_2 \end{matrix}$ invece che borneolo, dà per ebollizione con acqua un isomero $C_{10}H_{17}OH$ che non possiede nemmeno la funzione alcoolica [1]. La fencolenamina $C_9H_{15}CH_2 . NH_2$ si trasforma in un alcool dal quale per

[1] M. Freund e F. Schönfeld, Ber. d. deut. chem. Gesell. XXIV, 3350.
[2] Ber. d. deut. chem. Gesell. XXIV, 263.

ossidazione con acido cromico non si potè ottenere il corrispondente acido fencolenico, come dovrebbe avvenire se si trattasse di un alcool primario (1).

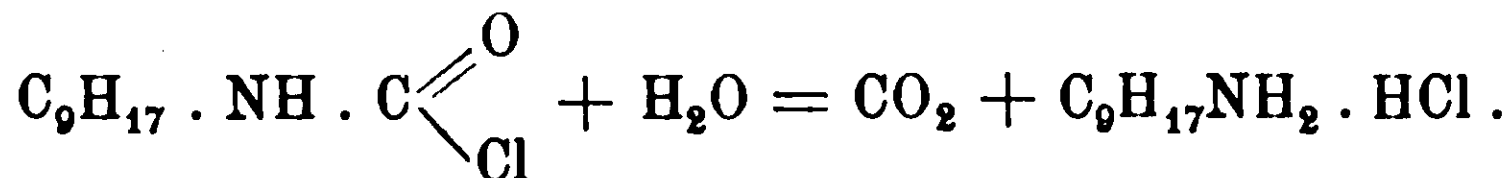
Messina. Istituto di Chimica generale della R. Università. Maggio 1893.

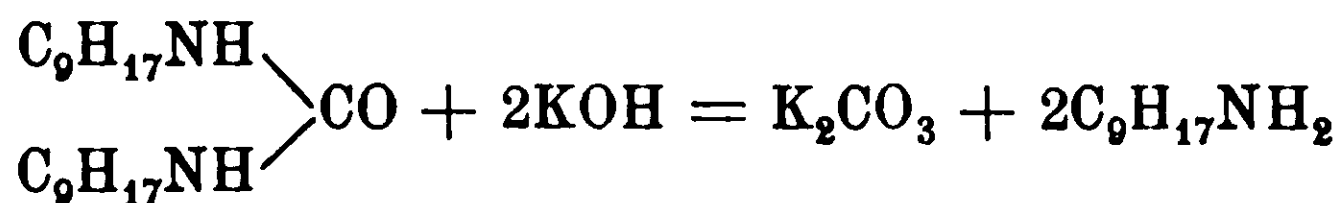
Ricerche nel gruppo della canfora.
IV. Canfelamina ed alcool canfelico;

di G. ERRERA.

(*Giunta il 23 agosto 1893*).

Nella mia nota sull'azione dell' ipobromito potassico sull' amide dell' acido canfolico (2) descrissi sotto il nome di canfelilamina, o canfelamina, una base ottenuta decomponendo con acqua il prodotto di addizione dell'acido cloridrico all'isocianato di canfelile, secondo la equazione:

$$C_9H_{17} . NH . C\begin{matrix} \diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix} + H_2O = CO_2 + C_9H_{17}NH_2 . HCl .$$

La stessa base si può pure ottenere per azione della potassa fusa sulla bicanfelilurea. Quest'urea infatti, la quale come fu detto nella memoria sopra citata, resiste, inalterata alla potassa in soluzione acquosa, si decompone invece completamente quando venga distillata insieme a potassa fusa

$$\begin{matrix} C_9H_{17}NH \diagdown \\ C_9H_{17}NH \diagup \end{matrix} CO + 2KOH = K_2CO_3 + 2C_9H_{17}NH_2$$

Il rendimento è ottimo e la base distilla addirittura in istato di purezza. In questo modo la trasformazione dell' amide dell' acido canfolico in canfelamina avviene in proporzione quasi teorica, poichè i due unici prodotti che si ottengono costantemente l' uno

(1) Wallach, Liebig'a Annalen CCLXIX, 375.
(2) Gazz. chim. ital. XXII, I, 205.

accanto all'altro trattando con ipobromato potassico l'amide anzidetta, cioè l'isocianato di canfelile e la bicanfelilurea, si possono integralmente trasformare nella base.

L'analisi della canfelamina fu già riferita e conduce alla formula $C_9H_{17}NH$. È una sostanza solida, incolora, poco solubile nell'acqua, che ha l' aspetto della canfora e la consistenza della cera ed un odore aliaceo ammoniacale. Il suo punto di ebollizione determinato con maggiore esattezza e colla colonna termometrica nel vapore è 175°,5, al suo punto di fusione verso i 43°.

Del cloridrato pure descritto nella memoria sopracitata il Prof. La Valle di questa Università ebbe la cortesia di fare la determinazione cristallografica, e i risultati che egli mi comunica sono i seguenti:

Sistema monoclino:

$$a : b : c = 2,4949 : 1 : 1,8758$$
$$\beta = 63°,55'$$

Forme osservate: (100) (001) ($\bar{1}$01) (112) ($\bar{1}$12) ($\bar{3}$12) (110)
Combinazioni: id.

(100) (001) ($\bar{1}$01) ($\bar{3}$12) (110)

Angoli	Misurati	n	Limiti	Calcolati
100 : 001	63°,55'	4	63°,29'— 63°,57'	*
100 : 10$\bar{1}$	70 ,50	3	70 ,47 — 70 ,53	*
001 : $\bar{1}$01	45 ,18	3	45 ,12 — 45 ,26	45°,15'
100 : 110	65 ,57	3	65 ,44 – 66 ,5	*
100 : 112	56 ,43	1	—	56 ,24
100 : $\bar{1}$12	87 ,00	2	87 ,00 — 87 ,1	87 ,2
001 : $\bar{1}$12	47 ,23	1	—	47 ,24
$\bar{1}$00 : $\bar{3}$12	60 ,50	1	—	60 ,48
001 : $\bar{3}$12	70 ,21	1	—	69 ,4
$\bar{1}$01 : $\bar{3}$12	40 ,14	1	—	40 ,24
001 : 110	79 ,33	2	79 ,31 — 79 ,35	79 ,41
$\bar{1}$01 : $\bar{1}$10	82 ,17	1	—	82 ,19

Accenno di sfaldatura secondo (100).

Il cloroplatinato della base pare sia molto solubile nell'acqua e nell' alcool, poichè non ottenni alcun precipitato versando in una soluzione alcoolica di canfelamina una soluzione acquosa concentrata di cloruro di platino; neppure l'aggiunta di etere determinò la separazione del composto.

Acetilcanfelamina

$$C_9H_{17}NH \, . \, COCH_3$$

Si ottiene questo composto aggiungendo alla soluzione eterea di due molecole della base una molecola di anidride acetica

$$2C_9H_{17}NH_2 + (C_2H_3O)_2O = C_9H_{17}NH_3OC_2H_3O + C_9H_{17}NHC_2H_3O$$

Il residuo dello svaporamento dell'etere si lava prima con acqua tiepida acidulata con acido acetico, poi con soluzione diluita di carbonato sodico, si ridiscioglie nell' etere, si dissecca su cloruro di calcio e si libera da ultimo del solvente a bagno maria. Rimane il derivato acetilico sotto forma di un liquido denso che ben presto solidifica in una massa cristallina fibroso-raggiata. È solubilissimo in tutti i solventi ordinari tranne l'acqua ed ha gran tendenza a separarsi oleoso dalle sue soluzioni; non fu quindi ricristallizzato, ma sottoposto tale e quale all' analisi. Diede i risultati seguenti:

Gr. 0,2880 di sostanza fornirono gr. 0,2936 di acqua e gr. 0,7603 di anidride carbonica.

Gr. 0,2666 di sostanza fornirono cmc. 18,4 d'azoto alla temperatura di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 762 mm.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{11}H_{21}NO$
C	72,00	72,13
H	11,33	11,48
N	7,91	7,65
O	8,76	8,74

Fonde alla temperatura di 82°.

Benzoilcanfelamina

$$C_9H_{17}NH . COC_6H_5$$

Se ad una soluzione eterea di due molecole della base si aggiunge una molecola di cloruro di benzoile, si separa immediatamente un precipitato di cloridrato della base, mentre il derivato benzoilico rimane disciolto

$$2C_9H_{17}NH_2 + C_6H_5COCl = C_9H_{17}NH_3Cl + C_9H_{17}NH . COC_6H_5$$

Scacciato l'etere, il residuo si tratta a leggiero calore con soluzione diluita di carbonato sodico, si lascia quindi raffreddare in modo che solidifichi e si cristallizza dall'alcool acquoso. Si separa in laminette incolore, splendenti, insolubili nell'acqua, molto solubili negli altri solventi ordinari, fondenti a 96-97^0.

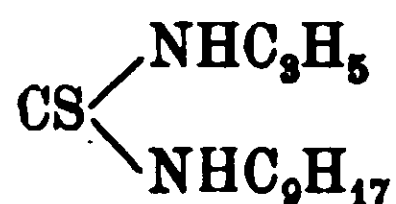
Una determinazione d'azoto diede i risultati seguenti :

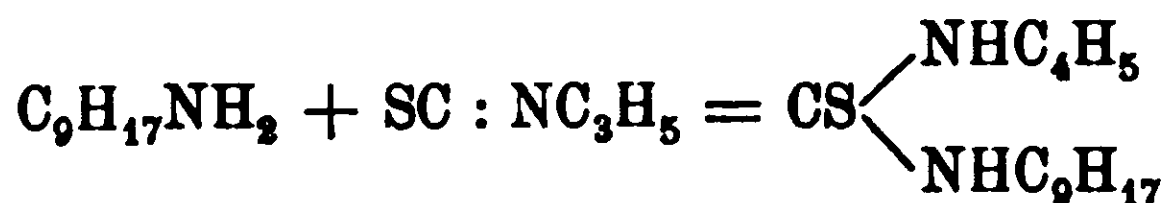
Da gr. 0,3242 del composto si svilupparono cmc. 15,9 d'azoto alia temperatura di 22^0 ed alla pressione ridotta a zero di 756^{mm},5.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{23}NO$
N	5,58	5,71

Allilcanfelilsolfourea

$$CS\begin{cases} NHC_3H_5 \\ NHC_9H_{17} \end{cases}$$

Il composto si separa facendo reagire quantità equimolecolari della base e dell'isosolfocianato secondo la equazione :

$$C_9H_{17}NH_2 + SC : NC_3H_5 = CS\begin{cases} NHC_4H_5 \\ NHC_9H_{17} \end{cases}$$

La reazione è energica e si forma un liquido sciropposo che ben presto solidifica. Il prodotto si cristallizza dall' etere di petrolio bollente da 70-80^0; si separa sotto forma di aghetti setacei, sottili, raggruppati a mammelloni, è insolubile nell'acqua, molto solubile

nell'alcool e nella benzina, facilmente solubile nell'etere di petrolio caldo, poco nel freddo. Fonde a 79-80°,

Diede all'analisi i risultati seguenti:

Gr. 0,2844 della solfourea fornirono cmc. 29 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 759mm,2.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{13}H_{24}N_2S$
N	11,60	11,67

Fenilcanfelilsolfourea

$$CS\begin{cases}NHC_6H_5\\NHC_9H_{17}\end{cases}$$

Si prepara come il composto precedente sostituendo all'isosolfocianato di allile quello di fenile. Cristallizza dall'alcool acquoso in laminette incolore risplendenti. Si discioglie facilmente nei solventi ordinari, l'acqua eccettuata; fonde a 105-106°.

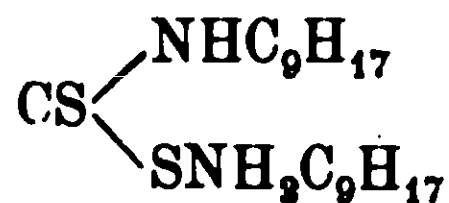
Diede all'analisi questi numeri:

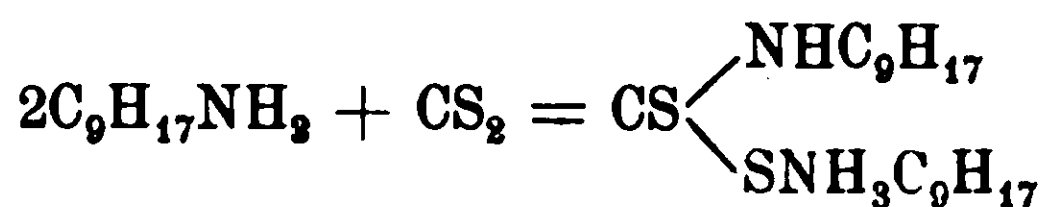
Da gr. 0,2272 del composto si svolsero cmc. 20,4 di azoto alla temperatura di 19° ed alla pressione ridotta a zero di 762mm,7.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{24}N_2S$
N	10,44	10,14

Canfelilditiocarbamato di canfelilammonio

$$CS\begin{cases}NHC_9H_{17}\\SNH_3C_9H_{17}\end{cases}$$

Si ottiene questo sale facendo agire sulla base un eccesso di solfuro di carbonio

$$2C_9H_{17}NH_2 + CS_2 = CS\begin{cases}NHC_9H_{17}\\SNH_3C_9H_{17}\end{cases}$$

La reazione è energica e accompagnata da sviluppo di calore

considerevole. Per svaporamento del solfuro di carbonio a temperatura ordinaria il prodotto si separa sotto forma di grossi cristalli tavolari, leggermente colorati in giallo, insolubili nell'acqua, molto solubili invece negli altri solventi ordinari. Furono lavati rapidamente con solfuro di carbonio, o quindi se ne fece una determinazione d'azoto col seguente risultato :

Gr. 0,3082 del ditiocarbamato diedero cmc. 20,6 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 757^{mm},9.

E su cento parti :

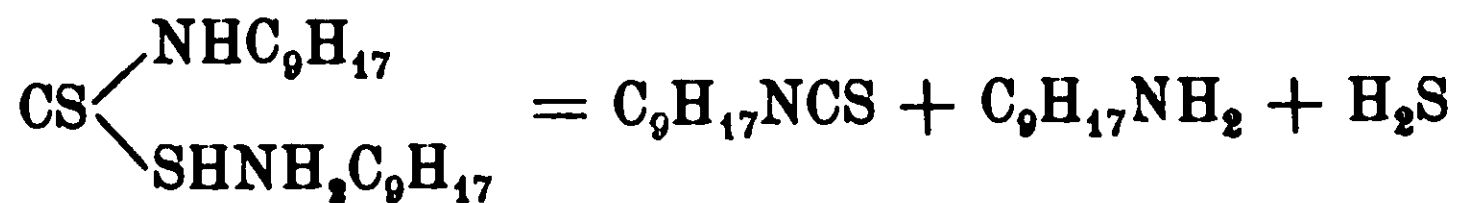
	trovato	calcolato per $C_{19}H_{36}N_2S_2$
N	7,59	7,82

Questo sale è poco stabile, già a temperatura ordinaria si decompone poco a poco arrossandosi e tramandando un odore ingrato di canfelamina e di idrogeno solforato. Fonde alla temperatura di 95-96° decomponendosi con sviluppo di gaz.

Isosolfocianato di canfelile

$C_9H_{17}N:CS$

La decomposizione che subiscono in generale i sali di mercurio degli acidi alchilditiocarbamici, la subisce il canfelilditiocarbamato di canfelilammonio stesso sotto l'influenza del calore. Riscaldato a bagno maria si decompone svolgendo idrogeno solforato, e si trasforma in un liquido rossastro costituito principalmente da un miscuglio di canfelamina e isosolfocianato di canfelile secondo la equazione :

$$CS\begin{cases}NHC_9H_{17}\\SHNH_2C_9H_{17}\end{cases} = C_9H_{17}NCS + C_9H_{17}NH_2 + H_2S$$

Cessato lo sviluppo gazoso, si agita ripetutamente in imbuto a chiavetta con acqua acidulata di acido cloridrico (aggiungendo, se occorre, un po' d'etere) per disciogliere la base, e l'isosolfocianato che rimane si distilla più volte con vapor d'acqua, in presenza di un po' di acetato di piombo allo scopo di trattenere l' idrogeno

solforato; non si deve eccedere nella quantità del sale di piombo per non correre pericolo di agire sullo zolfo dell'isosolfocianato.

Pare che la decomposizione del ditiocarbamato, secondo la equazione precedente, non avvenga addirittura completa; poichè prima che l'isosolfocianato passi del tutto incoloro è necessario ripetere più volte la distillazione col vapor d'acqua, e si formano durante questa piccola quantità di canfelamina, che si tolgono agitando con acido cloridrico. Quando l'isosolfocianato è quasi puro si solidifica in una massa cristallina incolora, che si libera da un po' di olio che la inquina ancora spremendola tra carta e ridistillandola col vapor d'acqua. Dall'olio si può ottenere nuovo prodotto solido, ripetendo la distillazione nella corrente di vapore, previa aggiunta di poco acetato di piombo. Tutte le manipolazioni destinate alla purificazione di questa sostanza devono esser fatte coll'avvertenza di non toccarla colle mani, o con spatole buone conduttrici del calore, poichè essa fonde a temperatura molto bassa. Il rendimento, tanto in base, che in isosolfocianato, è buonissimo, per cui la scissione del ditiocarbamato secondo la equazione precedente avviene quasi teoricamente; non si notò la formazione della solfourea bieostituita che si sarebbe potuto prevedere.

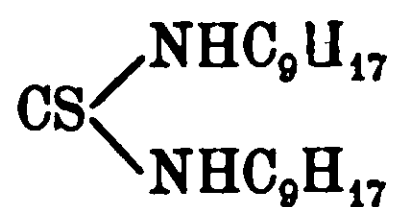
L'isosolfocianato di canfelile è una sostanza solida, incolora, che ha molta tendenza a cristallizzare e fonde alla temperatura di 24°. Ha odore grato, per nulla irritante, che ricorda sempre quello della canfora, è insolubile nell'acqua, solubilissimo invece nell'alcool e nell'etere. Sottoposto a distillazione si decompone. Lo zolfo fu determinato solo qualitativamente, il carbonio, l'idrogeno e l'azoto furono trovati in quantità corrispondenti alla formula $C_9H_{17}NCS$.

Gr. 0,2273 di sostanza fornirono gr. 0,2812 di acqua e gr. 0,7855 di anidride carbonica.

Gr. 0,1430 di sostanza fornirono cmc. 9,8 d'azoto alla temperatura di 24° ed alla pressione ridotta a zero di 759^{mm},2.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{10}H_{17}NS$
C	65,45	65,57
H	9,55	9,29
N	7,76	7,65

Bicanfelilsolfoureo

L' isosolfocianato di canfelile non ha gran tendenza a reagire. Lasciato per qualche tempo a contatto, a temperatura ordinaria, con soluzione concentrata di ammoniaca o con canfelamina non pare si formi combinazione alcuna. Se invece si riscalda a cento gradi e quindi si lascia raffreddare, l' isosolfocianato a contatto coll'ammoniaca si trasforma in un liquido denso che sarà probabilmente la monocanfelilsolfourea, ma che non ho ulteriormente studiato; il miscuglio dell' isosolfocianato colla canfelilamina in quantità equimolecolari solidifica in una massa incolora che si purifica facendola cristallizzare dall'etere di petrolio 70-80°.

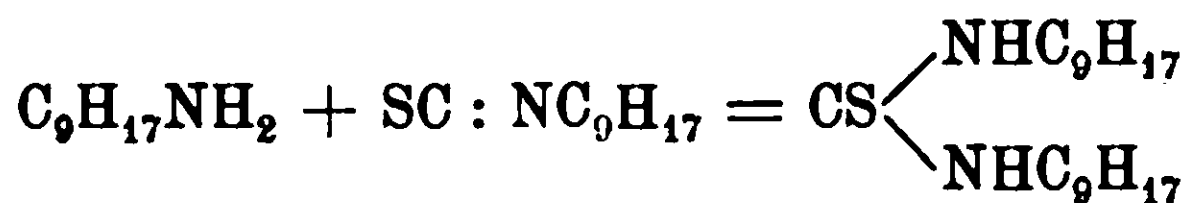
Una determinazione di azoto diede il seguente risultato:

Da gr. 0,2066 di sostanza si svilupparono cmc. 15,4 di azoto alla temperatura di 23° ed alla pressione ridotta a zero di 759^{mm},1.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{19}H_{36}N_2S$
N	8,48	8,64

La reazione avvenne adunque secondo l'eguaglianza:

$$C_9H_{17}NH_2 + SC : NC_9H_{17} = CS\begin{cases} NHC_9H_{17} \\ NHC_9H_{17} \end{cases}$$

La bicanfelilsolfourea si deposita dall'etere di petrolio sotto forma di aggregati mammellonari di cristalli prismatici incolori, fonde a 108-109°, è molto solubile nei solventi ordinari, l'acqua eccettuata.

Canfelene

C_9H_{16}

Se in una soluzione eterea fredda di canfelamina si fa passare una corrente di acido nitroso, si separano degli aghi incolori, po-

chiseimo stabili, i quali saranno, senza dubbio, il nitrito della base.

Il mio scopo essendo soltanto quello di passare dalla base all'alcool corrispondente, ricorsi di preferenza alla reazione del nitrito di argento sul cloridrato, reazione che procede come pel cloridrato di canfolamina ([1]). Se infatti si mescolano a caldo due soluzioni equimolecolari delle sostanze predette, si forma il nitrito il quale subito si incomincia a decomporre con sviluppo di azoto. Si sottopone il liquido a distillazione e la si continua, finchè l'acqua che si condensa nel recipiente sia perfettamente limpida; passa dapprima una sostanza oleosa, da ultimo una sostanza che si solidifica già lungo la canna del refrigerante, e che è l'alcool canfelico.

Si raccoglie il prodotto tutto insieme in un imbuto a chiavetta; l'acqua che servi a trasportarlo, e che ne tiene disciolta una piccola quantità, si ridistilla e il nuovo olio ottenuto si aggiunge al primo; si lava quindi con acido cloridrico diluito per allontanare la base inalterata, si asciuga su cloruro di calcio e si distilla frazionatamente. Mercè una serie numerosa di rettificazioni si riesce a dividere il prodotto in due parti, l'una bollente da 130-135^0, l'altra da 175-185^0.

La porzione bollente a temperatura più bassa si purifica facendola ricadere a lungo sul sodio; si ottiene così un liquido mobile, incoloro, insolubile nell'acqua, di odore grato, bollente a 132^0 (colonna nel vapore) e che diede all'analisi i numeri seguenti:

I. da gr. 0,2513 di sostanza risultarono gr. 0,2952 di acqua e gr. 0,8021 di anidride carbonica.

II. da gr. 0,1409 di sostauza risultarono gr. 0,1652 di acqua e gr. 0,4483 di anidride carbonica.

III. da gr. 0,1811 di sostanza risultarono gr. 0,2149 di acqua e gr. 0,5763 di anidride carbonica.

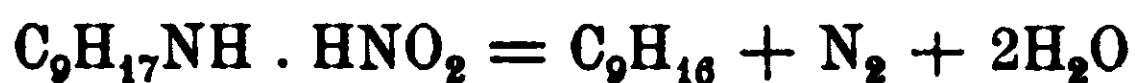
E su cento parti:

	trovato			calcolato per
	I.	II.	III.	C_9H_{16}
C	87,05	86,77	86,79	87,10
H	13,05	13,03	13,18	12,90

Questi numeri concordano con quelli richiesti da un idrocarburo

([1]) Gazz. chim. ital. XXII, II, 109.

non saturo C_9H_{16} formatosi dal nitrito di canfelamina secondo la equazione :

$$C_9H_{17}NH \, . \, HNO_2 = C_9H_{16} + N_2 + 2H_2O$$

Questo idrocarburo è probabilmente identico a quello che si forma come prodotto secondario nella preparazione del cloruro del radicale dell' acido canfolico [1], e che si può isolare dall' ossicloruro di fosforo col quale rimano mescolato, aggiungendo acqua.

Il liquido che resta, dopo decomposto l' ossicloruro, si asciuga, si rettifica, si fa ricadere a lungo sul sodio e si ridistilla. Bolle alla temperatura di 131° (colonna nel vapore), ha lo stesso odore dell'idrocarburo ottenuto dalla canfelamina, lo stesso potere decolorante sull'acqua di bromo e la stessa composizione chimica, come risulta dalla seguente analisi :

Gr. 0,1738 dell'idrocarburo fornirono gr. 0,1984 d'acqua e gr. 0,5524 d'anidride carbonica.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per C_9H_{16}
C	87,15	87,10
H	12,68	12,90

D'altra parte questo idrocarburo che risulta dall'acido canfolico sotto l'azione disidratante del pentacloruro di fosforo è indubbiamente identico a quello ottenuto da Delalande [2] trattando lo stesso acido coll'anidride fosforica e da Kachler [3] distillando con calce

(1) La formazione di questo idrocarburo che non potei evitare in nessun modo, diminuisce il rendimento dell'amide dell'acido canfolico quando la si voglia preparare per azione del cloruro del radicale sull'ammoniaca. È per questa ragione che, ad onta ohe il preparare forti quantità di canfolato di ammonio ed il riscaldare in tubo chiuso siano operazioni lunghe e noiose, preferii procurarmi tutta l'amide necessaria al presente lavoro, decomponendo col calore il canfolato di ammonio. In quanto poi al nitrile che risulta come prodotto secondario insieme all'amide (v. Gazz. chim. ital. XXII, I, 211), esso si produce in tanta maggior quantità, quanto più alta è la temperatura alla quale si porta il sale di ammonio, tanto che per una temperatura sufficientemente elevata diventa il prodotto principale.

(2) Liebig's Annalen XXXVIII, 340.

(3) Liebig's Annalen CXLII, 259.

sodata il canfolato potassico, benchè questi autori gli assegnino il punto di ebollizione 135-137° [1].

La ragione per la quale credo opportuno sostituire al nome di canfolene adoperato sinora quello di canfelene, si trova espressa nella memoria già più volte citata [2].

Alcool canfelico

$C_9H_{17}.OH$

La porzione bollente da 175-185° del liquido proveniente dalla decomposizione del nitrito di canfelamina, raffreddata con ghiaccio si va poco a poco solidificando e la solidificazione è molto facilitata della aggiunta di acqua. La massa che così si ottiene si spreme ripetutamente tra carta, si discioglie nell'etere, si secca su cloruro di calcio e si ridistilla. Risulta così un liquido bollente a 179-180° che poco a poco si solidifica in una massa di cristalli prismatici, fondenti a 25-26°.

All'analisi diedero i risultati che conducono alla formula $C_9H_{16}.OH$ d'un alcool canfelico:

I. gr. 0,2260 di sostanza fornirono gr. 0,2642 d'acqua e gr. 0,6313 di anidride carbonica.

II. gr. 0,2596 di sostanza fornirono gr. 0,2974 d'acqua e gr. 0,7229 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato		calcolato per $C_9H_{17}OH$
	I.	II.	
C	76,18	75,94	76,06
H	12,98	12,73	12,68
O	10,84	11,33	11,26

Dalle carte che hanno servito alla purificazione della parte so-

(1) Goldschmidt (Ber. d. deut. chem. Gesell. XX, 484) ritiene che l'idrocarburo che si ottiene distillando a secco il canfolenato di calcio $(C_9H_{15}COO)_2Ca$ e che Thiel (Ber. d. deut. chem. Gesell. XXVI, 922), ebbe più recentemente allo stato di purezza (p. e. 129-130°,5) per distillazione dello stesso sale con calce sodata, sia identico al canfolene (canfelene) di Delalande e Kachler.

(2) Gazz. chim XXII, parte II, 109.

lida si può estrarre con etere un liquido, che sottoposto a distillazione frazionata finisce per passare quasi tutto da 175-180°. Questo liquido che solidifica nel ghiaccio, ma a temperatura ordinaria si liquefà nuovamente, non è altro che lo stesso alcool canfelico del quale traccie di impurità abbassano il punto di fusione.

L'analisi infatti conduce alla stessa composizione centesimale, e che non si tratti di un isomero verrà dimostrato più innanzi.

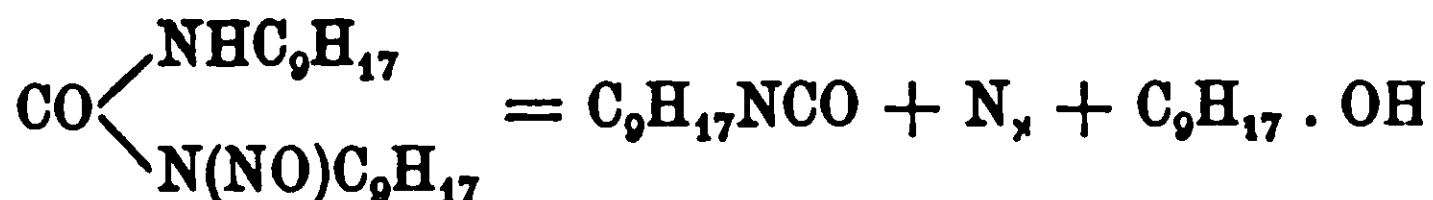
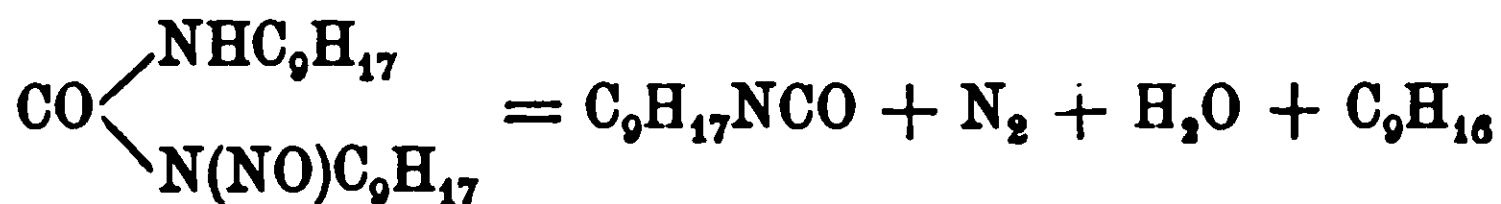
Da gr. 0,1977 del composto risultarono gr. 0,2237 di acqua e gr. 0,5499 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_9H_{17}.OH$
C	75,86	76,06
H	12,57	12,68
O	11,57	11,26

Un miscuglio di canfelene e d'alcool canfelico accanto ad isocianato di canfelile, ottenni pure in un tentativo che feci per preparare un nitrosoderivato della bicanfelilurea. Se si sospende nell' etere ben raffreddato della bicanfelilurea e si fa passare una corrente di acido nitroso, la urea si discioglie rapidamente ed è probabile si formi il mononitrosoderivato [1]. Questo composto è però pochissimo stabile, già nel ghiaccio stesso, e più rapidamente a temperatura ordinaria, si decompone con svolgimento di azoto, e svaporato l'etere potei constatare nel residuo la presenza dell'isocianato di canfelile, del canfelene e dell'alcool canfelico formatisi in virtù delle reazioni:

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{17} \\ N(NO)C_9H_{17} \end{cases} = C_9H_{17}NCO + N_2 + H_2O + C_9H_{16}$$

$$CO\begin{cases} NHC_9H_{17} \\ N(NO)C_9H_{17} \end{cases} = C_9H_{17}NCO + N_2 + C_9H_{17}.OH$$

L'alcool canfelico è poco solubile nell'acqua, ha odore grato di

(1) Fischer, Liebig's Annalen CXCIX, 281.

canfora, fonde a 25-26^0 e bolle a 179-180^0, ma già a temperatura ordinaria ha una tensione considerevole di vapore, tanto che volatilizza colla maggior facilità, più assai della canfora. Sulle pareti dei recipienti che lo contengono si sublima lentamente in grossi cristalli.

Dell'alcool canfelico determinai, come feci pel canfolico (vedi memoria precedente) la velocità di eterificazione, operando nel modo già descritto.

La miscela dell'alcool e dell'acido acetico conteneva per gr. 0,9349 del primo gr. 0,3992 del secondo; il fattore reale era quindi 0,2992, mentre il teorico sarebbe 0,2970. Di questo miscuglio furono riempiuti due tubicini. L'uno contenente gr. 0,5912 di liquido fu riscaldato per un'ora a 154^0. Per neutralizzare l'acido rimasto occorsero cmc. 14,1 di soluzione di barite, contenente gr. 12,58 di idrato per litro, corrispondenti quindi a gr. 0,1774 di acido acetico. La quantità di acido contenuta nel miscuglio primitivo essendo di gr. 0,1769, la velocità iniziale di eterificazione è 0.

Il secondo tubicino, contenente gr. 0,6070 dello stesso miscuglio, fu riscaldato per 42 ore a 155^0. Occorsero per neutralizzare l'acido residuo cmc. 14,35 della soluzione alcalina titolata pari a gr. 0,1818 di acido. L'acido contenuto nel liquido primitivo pesava gr. 0,1816, quindi, anche trascorse 42 ore, non era avvenuta eterificazione alcuna. Questa volta pure, come per l'alcool canfolico, il contenuto del tubicino era diviso in due strati, e con un'esperienza apposita si constatò la presenza di un idrocarburo non saturo capace di decolorare l'acqua di bromo è identico probabilmente al canfelene.

Anche per l'alcool liquido bollente da 175-180^0 fu determinata la velocità di eterificazione; il fatto reale essendo 0,2974, dopo un'ora a 158^0 la velocità iniziale fu trovata uguale a 0, dopo 40 ore a 159^0 risultò eterificato l'1,5 $^0/_0$. Questi numeri, tenuto conto della lieve differenza di temperatura, e che si tratta di un prodotto non perfettamente puro, si possono considerare come concordanti con quelli ottenuti operando sull'alcool cristallizzato, e dimostrano che le due sostanze non sono soltanto isomere, ma identiche.

Risulta da tutto ciò che anche l'alcool canfelico è indubbiamente terziario. Per le questioni riguardanti la struttura dell'acido canfolico sarebbe stato interessante lo stabilire se l'alcool canfelico

sia terziario perchè la base da cui deriva contiene il gruppo amidico legato ad un atomo di carbonio terziario, ovvero se sia divenuto tale in seguito ad una delle consuete trasposizioni molecolari.

La via che si presentava più naturale per sciogliere il problema era quella di ripassare dall'alcool alla base, e vedere se questa fosse isomera od identica colla canfelamina. Nel primo caso l'alcool sarebbe terziario per trasposizione molecolare, nel secondo no. Disgraziatamente i tentativi fatti sinora fallirono, per la grande facilità colla quale l'alcool perde acqua per trasformarsi nell'idrocarburo non saturo.

La sostituzione dell'ossidrile alcoolico col gruppo amidico, sempre difficile, pare riesca in generale meglio che con altri metodi con quello suggerito da Gabriel [1], azione cioè del composto alogenico del radicale alcoolico sulla potassioftalimide, decomposizione mediante il calore della ftalimide sostituita così ottenuta.

Nel mio caso la sostituzione dell'ossidrile dell'alcool canfelico col cloro si fa colla massima facilità, mediante l'acido cloridrico, però, per quanto abbia modificate le condizioni della reazione, ho sempre ottenuto, non il cloruro puro, ma un miscuglio di esso coll'idrocarburo non saturo. Tanto facendo passare acido cloridrico gazoso e secco nell'alcool raffreddato, nel qual caso la reazione avviene in pochi minuti e con sviluppo considerevole di calore, quanto inumidendo l'alcool prima di far passare la corrente gazosa, ovvero agitando a lungo l'alcool con una soluzione acquosa concentrata dell'acido, ottenni sempre un prodotto che decolorava fortemente l'acqua di bromo (mentre l'alcool primitivo non godeva di questa proprietà) e che lavato con acqua fredda, asciugato su cloruro di calcio ed analizzato tale e quale, mi diede risultati corrispondenti ad un miscuglio quasi equimolecolare del cloruro e dell'idrocarburo non saturo.

I. gr. 0,2460 di sostanza diedero gr. 0,1098 di cloruro di argento.

II. gr. 0,2119 di sostanza diedero gr. 0,0926 di cloruro di argento.

III. gr. 0,2113 di sostanza diedero gr. 0,0960 di cloruro di argento.

[1] Ber. d. deut. chem. Gesell. XX, 2227; XXI, 566; XXIV, 3104.

E su cento parti:

	trovato			calcolato per $C_9H_{17}Cl$
	I.	II.	III.	
Cl	11,04	10,81	11,24	22,12

Ad una separazione dall' idrocarburo dal cloruro, mediante la distillazione frazionata non v'era da pensare in causa della facilità con cni qnest' ultimo elimina acido cloridrico; però distillando il prodotto greggio nel vuoto, ed arrestando la separazione quando nn po' più della metà era passato, nel residuo contenuto nel palloncino potei constatare, mediante il potere decolorante sull'acqua di bromo, una diminuzione nella proporzione dell' idrocarburo non saturo, e mediante l'analisi, una quantità relativamente maggiore di cloruro.

Infatti:

Da gr. 0,2063 di sostanza risultarono gr. 0,1592 di cloruro d'argento.

E su cento parti:

	trovato	calcolate per $C_9H_{17}Cl$
Cl	19,09	22,12

Come era da prevedersi, trattando il suddetto miscuglio con potassioftalimide in condizioni svariate, non riuscii alla ftalimide sostituita. Il composto potassico agisce soltanto togliendo una molecola di acido cloridrico, con formazione del solito idrocarburo.

L'alcool canfelico presenta a contatto dell'acqua alcuni fenomeni, che non saprei attribuire ad altro che alla formazione di un idrato, per quanto ciò possa apparire strano in un composto simile.

Ho già accennato alla circostanza che l' alcool fuso solidifica molto più facilmente allorquando è umido, tanto è vero che la cristallizzazione del composto anidro, la quale avviene molto lentamente, anche in presenza di un cristallo già formato, ha luogo rapidamente se lo si agita con un po' d'acqua; e che porzioni le quali anidre non solidificano affatto, cristallizzano sotto l'influenza della umidità. In relazione con ciò sta pure il formarsi dei cristalli

nella canna del refrigerante quando si distilla l' alcool nella corrente di vapore. Finalmente il punto di fusione dell'alcool cristallizzato in presenza d'acqua non è più 25-26°, ma 36-37°.

Da principio credetti che l'acqua agisce togliendo qualche traccia di impurità in essa solubile, donde l' innalzamento del punto di fusione, ma ulteriori ricerche mi convinsero la causa del fenomeno non essere questa. Infatti in un palloncino non perfettamente chiuso, contenente dell' alcool cristallizzato p. f. 25-26°, vidi durante parecchie settimane di riposo formarsi lungo il collo, per sublimazione, dei cristalli duri prismatici, fondenti a 36-37°, mentre l' alcool rimasto al fondo del pallone conservava il suo punto di fusione primitivo.

Siccome questi cristalli non erano in quantità sufficiente per un' analisi, riuscii a procurarmene degli altri nel seguente modo. Disposi un po' dell' alcool p. f. 25-26° in fondo ad un bicchiere stretto ed alto, coperto da una lastra di vetro, e vi posi sotto a conveniente distanza una fiamma, tale che la temperatura non potesse salire al di sopra dei 35 o 40 gradi. Poco a poco sul vetro e sull' orlo del bicchiere si depositarono dei cristalli fondenti a 36-37°. Poichè se ne ebbe formata una certa quantità, la raccolsi, e benchè vi fosse aderente un po' di liquido (certamente dell'alcool a punto di fusione basso che solidifica con molta lentezza) l'analizzai trovando i seguenti numeri :

Da gr. 0,2461 del composto risultarono gr. 0,2842 di acqua e gr. 0,6521 di anidride carbonica.

E su cento parti :

	trovato	calcolato per	
		$C_9H_{17}OH$	$C_9H_{17}OH + {}^1/_2\,H_2O$
C	72,26	76,06	71,52
H	12,83	12,68	12,58
O	14,91	11,26	15,90

Come si deduce dall'analisi, questi cristalli che avrebbero dovuto essere alcool più puro ancora, contenevano una quantità di carbonio molto minore di quella del composto da cui provenivano per sublimazione, e che avea dato all'analisi ottimi risultati.

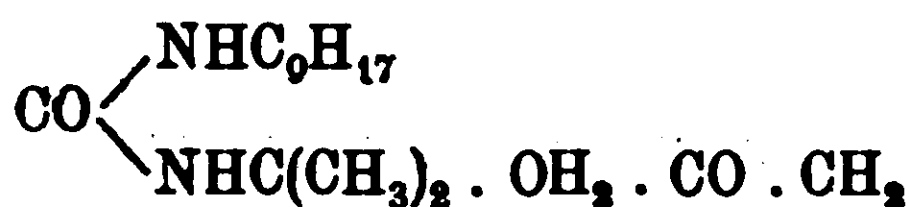
Gr. 0,3400 di sostanza fornirono cmc. 44,8 di azoto alla temperatara di 22° ed alla pressione ridotta a zero di 761^{mm},7.

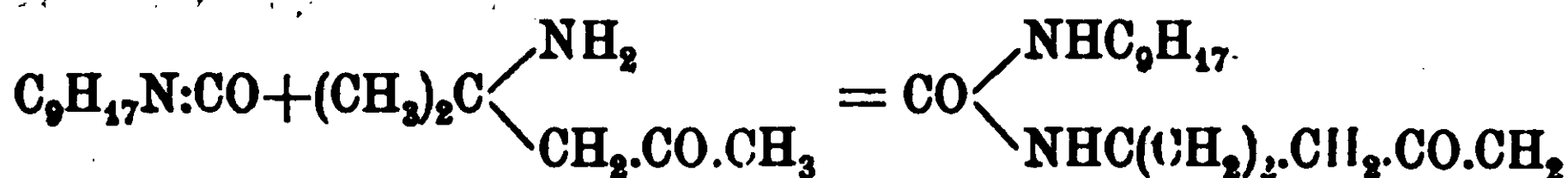
E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{23}O_3$
C	69,70	69,82
H	9,19	9,09
N	15,11	15,27
O	6,00	5,82

Fonde a 67-69°.

Diacetoncanfelilurea

$$CO\begin{cases}NHC_9H_{17}\\ NHC(CH_3)_2 . OH_2 . CO . CH_3\end{cases}$$

La si prepara nel solito modo, dall'isocianato e dalla diacetonamina in soluzione eterea, procurando di evitare un innalzamento troppo considerevole di temperatura

$$C_9H_{17}N:CO+(CH_3)_2C\begin{cases}NH_2\\ CH_2.CO.CH_3\end{cases} = CO\begin{cases}NHC_9H_{17}\\ NHC(CH_3)_2.CH_2.CO.CH_3\end{cases}$$

Svaporato l' etere rimane una massa vischiosa, che lentamente solidifica e si può cristallizzare dall' etere di petrolio 70-80°, nel quale è poco solubile a freddo, specialmente se pura.

All'analisi diede i risultati seguenti:

Gr. 0,2572 di sostanza fornirono gr. 0,2539 di acqua e gr. 0,6453 di anidride carbonica.

E su cento parti:

	trovato	calcolato per $C_{16}H_{30}N_2O_2$
C	68,42	68,09
H	10,98	10,64

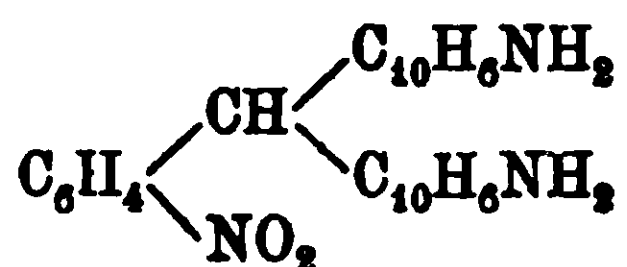
Cristallizza in aghi incolori, splendenti, raggruppati a stella, è

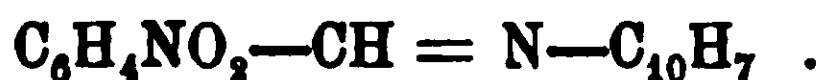
pochissimo solubile nell' acqua bollente dalla quale si deposita in aghetti, fonde a 115°, e riscaldata più fortemente si decompone dando, tra gli altri prodotti, della dicanfelilurea $CO(NHC_9H_{17})_2$.

Messina. Laboratorio di chimica della R. Università. Maggio 1898.

Rettifica; del Dott. E. ZENONI.

" Nel trascrivere la nota da me inviata alla Gazz. chim. il luglio scorso riguardante l'azione del β-naftolo e naftilamine sulle aldeidi nitrobenzoiche e stampata nel vol. XXIII, p. II io sono incorso in un errore che è mio obbligo di rettificare. Al prodotto di condensazione delle aldeidi nitrobenzoiche colle naftilamine io ho cioè riferita la formula :

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH\left\langle\begin{matrix} C_{10}H_6NH_2 \\ C_{10}H_6NH_2 \end{matrix}\right. \\ NO_2 \end{matrix}\right.$$

mentre, secondo l' andamento generale della reazione scoperta e studiata da U. Schiff, ad essa spetta la formula :

$$C_6H_4NO_2—CH = N—C_{10}H_7 \ .$$

La fortuita coincidenza numerica del *quantitativo* in azoto che, per la formula da me riportata è rappresentato da 10,02 %, e per la formola *vera* di una *nitrobensalnaftilamina* è rappresentato da 10,14 % (mentre l' analisi fornì 9,87 %) ha incidentalmente contribuito a lasciarmi riportare la formola che va rettificata nel modo sopra esposto ".

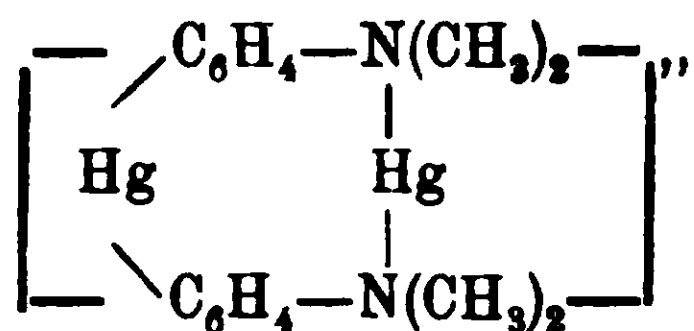
Composti organo-mercurici derivati dalla dimetilanilina;

di L. PESCI.

(*Giunta il 4 settembre 1893*).

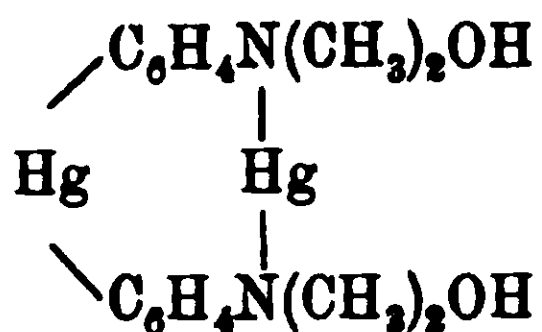
I.

Facendo reagire l'ossido di mercurio sopra l'acetato di dimetilanilina, oppure trattando l'acetato mercurico con dimetilanilina, si ottiene un prodotto cristallino il quale rappresenta l'acetato di un diammonio complesso corrispondente alla formola

$$\left[\begin{array}{ccc} & C_6H_4-N(CH_3)_2- & \\ Hg & \quad\; | & \\ & \quad Hg & \\ & \quad\; | & \\ & C_6H_4-N(CH_3)_2- & \end{array}\right]''$$

Le esperienze che verrò man mano esponendo dimostrano difatti che in questo radicale vi hanno due atomi di mercurio, i quali occupano posti ben distinti in quanto l'uno di essi trovasi legato ai due atomi di azoto e funziona come il mercurio de' composti mercuriammonici, mentre l'altro atomo si trova inserito in due nuclei benzolici come nel mercurio-difenile. Le stesse esperienze dimostrano che i posti rispettivi del mercurio e dell'azoto nella catena aromatica, sono in posizione *para*.

Perciò propongo per questo diammonio la denominazione : *para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio*.

Idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

$$\begin{array}{ll} & C_6H_4N(CH_3)_2OH \\ Hg & \quad\;\; | \\ & \quad\; Hg \\ & \quad\;\; | \\ & C_6H_4N(CH_3)_2OH \end{array}$$

L'acetato di questo diammonio, stemperato nell'acqua e trattato con potassa caustica fornisce una sostanza cristallizzata in prismetti microscopici aventi apparentemente forme trimetriche.

Questa sostanza si scioglie pochissimo nell' acqua fredda, alla quale comunica però reazione alcalina gagliarda. Si scioglie facilmente nell'acqua bollente. Per azione del calore ingiallisce a 150^0 e fonde a 179^0 in un liquido bruno.

Analisi. Calcolato per cento C 28,49, H 3,26, N 4,15 Hg 59,35. Trovato C 28,23, H 3,51, N 4,25, Hg 59,25.

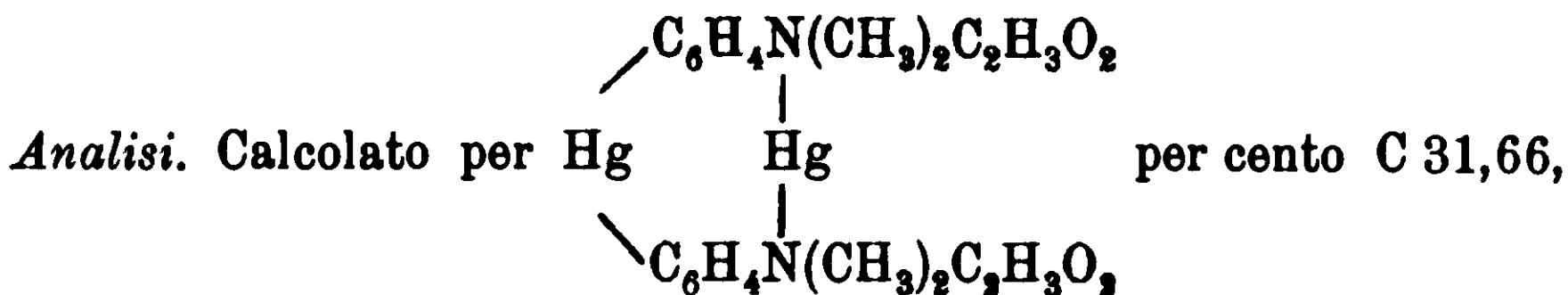
Acetato. L'ossido giallo di mercurio aggiunto a piccole porzioni ad uno sciolto acquoso concentrato di acetato di dimetilanilina, si discioglie facilmente, ma ad un dato momento la massa si rapprende in poltiglia cristallina composta di sottili aghi scoloriti.

Questo prodotto fu ottenuto anche facendo reagire sull' acetato mercurico la dimetilanilina.

Gr. 66 di acetato mercurico furono sciolti in 400 cc. di alcool di 50 Ci : a questa soluzione si aggiunsero gr. 50 di dimetilanilina sciolti in altrettanto di alcool forte. Il liquido, dapprima limpido, si trasformò in capo a pochi minuti in densa poltiglia di sottili aghi.

Questa sostanza si scioglie facilmente nell'alcool bollente e per raffreddamento se ne separa ben cristallizzata. Si scioglie nel benzolo, nel cloroformio, nell'acido acetico. Nell'acqua è insolubile.

Fonde a 162^0 formando un liquido limpido leggermente colorato di giallo.

$$Hg \begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_3O_2 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\; Hg \\ \qquad\quad | \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_3O_2 \end{array}$$

Analisi. Calcolato per $Hg\diagup C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_3O_2 \,|\, Hg \,|\, \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_3O_2$ per cento C 31,66, H 3,43, N 3,69, Hg 52,77. Trovato C 31,54, H 3,55, N 3,84, Hg 52,91.

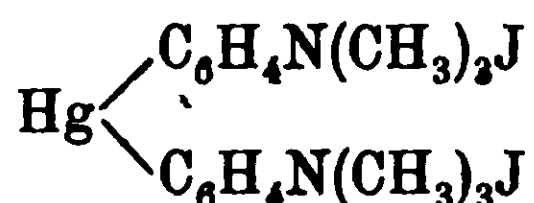
Cloruro. Questo sale fu preparato aggiungendo una soluzione di cloruro di sodio allo sciolto acetico dell'acetato; oppure trattando lo sciolto alcoolico dello stesso acetato con soluzione parimente alcoolica di cloruro di calcio. Cristallizza dall'alcool bollente in belle lamine esagonali brillanti scolorite. Si ottiene pure ben cristallizzato per raffreddamento della soluzione benzolica bollente. È insolubile nell'acqua. Alla luce si altera.

Analisi. Calcolato per cento Hg 56,26. Trovato 56,62.

II.

Azione dell'joduro di metile sopra l' idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

Trattando l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio con joduro di metile, si forma joduro di *para-mercuriodifenilenesametildiammonio*

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3J \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_3J \end{matrix}$$

(jodometilato di para-mercuriodimetilanilina).

Gr. 60 di idrato, stemperati in circa 150 gr. di alcool metilico, furono addizionati di gr. 90 di joduro di metile. La base a tutta prima si disciolse, poi si separò una polvere gialla. Si lasciò la massa a sè per ventiquattro ore, poi si fece bollire per qualche tempo in apparecchio a ricadere. Si ricuperò il joduro di metile eccedente; si ricuperò pure l'alcool metilico, ed il residuo fu seccato all'aria.

Era una sostanza polverosa, gialla, disseminata di minuti cristall aghiformi. Non fu analizzata. Essa era molto parzialmente intaccata dall'idrogeno solforato. Trattata a lieve calore con uno sciolto molto diluito di solfidrato di bario imbrunì e si rapprese in una massa composta di aghi scoloriti e di fiocchetti di solfuro di mercurio.

L'acqua bollente sciolse la sostanza cristallina e l'abbandonò poi per la massima parte, per raffreddamento, in forma di massa scolorita composta di sottilissimi aghi flessibili.

Questo composto è pochissimo solubile nell'acqua fredda: si scioglie discretamente nell'alcool bollente: è insolubile nel cloroformio e nel benzolo.

Non è alterato dalla potassa caustica neppure a temperatura dell'ebollizione.

Esposto all'azione del calore si comporta in modo variabile, secondo che il riscaldamento è rapido o lento. Scaldando lentamente si ha ingiallimento a 218^0 e fusione a 230^0. Scaldando rapidamente, la fusione avviene a temperatura più bassa.

Analisi. Calcolato per $Hg\langle^{C_6H_4N(CH_3)_3J}_{C_6H_4N(CH_3)_3J}$ per cento C 29,83, H 3,59, N 3,87, Hg 27,62, J 35,08. Trov. C 29,89, H 3,79, N 3,90, Hg 27,85, J 34,43.

Idrato di para-mercuriodifenilenesametildiammonio. Trattando il descritto joduro, sospeso nell'acqua, con ossido d'argento, si ottiene un liquido scolorito, fortemente caustico, il quale assorbe con avidità l'anidride carbonica dell'aria. Questo liquido, evaporato in atmosfera di idrogeno, si decompone ed abbandona una sostanza grumosa bianca, solubile negli acidi.

Cloruro. Lo stesso joduro trattato con cloruro di argento, in presenza dell'acqua fornisce un liquido scolorito in quale per evaporazione lascia una sostanza incolora cristallizzata in aghetti sottili solubilissimi nell'acqua, solubili nell'alcool.

Cloromercurato. La soluzione di cloruro, trattata con cloruro mercurico, fornisce un precipitato cristallizzato in laminette solubili facilmente nell'acqua bollente, pochissimo solubili nell'acqua fredda. Il prodotto cristallizzato dall'acqua bollente fonde a 225° decomponendosi e trasformandosi in una massa verdastra spumeggiante.

III.

Il comportamento dell'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio di fronte all'joduro di metile è una prova della natura ben distinta dei due atomi di mercurio contenuti in questa base. Il joduro alchilico agisce soltanto sopra il mercurio mercuriammonico, che viene sostituito da due metili, mentre si produce joduro mercurico, il quale resta combinato all'joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio formandone il jodomercurato.

Una prova poi chiara e diretta della natura del descritto joduro, si ha nel fatto che sostituendo con idrogeno il mercurio rimasto, si ottiene joduro di trimetilfenilammonio.

Tale sostituzione fu facilmente operata per mezzo del solfuro di sodio.

Il joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio fu sciolto alla temperatura del bagno maria in una soluzione di solfuro sodico al 50 per cento. Si scaldò fino ad avere un lievissimo intorbidamento. La massa lasciata raffreddare, abbandonò delle belle lamine

scolorite, splendenti, che furono raccolte sopra filtro. Il liquido separato da queste lamine, trattato con nitrato d'ammonio fornì un abbondante precipitato di solfuro di mercurio ([1]).

Il prodotto cristallino così ottenuto, fu fatto più volte cristallizzare dall'acqua bollente.

Analisi. Calcolato per $C_6H_5(CH_3)_3NJ$, per cento C 41,06, H 5,32. Trovato C 41,79, H 5,89.

Una parte di questo prodotto fu trattato con cloruro d'argento onde ricavarne cloruro di trimetilfenilammonio. La soluzione di questo cloruro trattata con sublimato corrosivo, fornì lunghi aghi scoloriti che fatti cristallizzare dall'acqua bollente fondevano a 187-188^0 con decomposizione. Il cloromercurato di trimetilfenilammonio fonde appunto a quella temperatura ([2]).

Dalla stessa soluzione di cloruro si preparò il cloroplatinato il quale era in forma di tavole rombiche di colore giallo-rosso. Questo sale fu purificato mediante cristallizzazione dall'acqua bollente.

Analisi. Calcolato per $[C_6H_5(CH_3)_3NCl]_2PtCl_4$ per cento Pt 28,89. Trovato Pt 28,82.

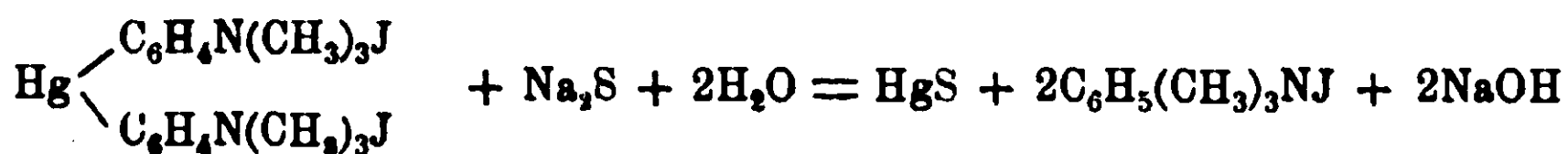
IV.

Le posizioni rispettive del mercurio e dell'azoto nel para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio e quindi nel para-mercuriodifenilenesametildiammonio, furono stabilite mediante le esperienze seguenti.

Azione del solfuro di sodio sopra l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

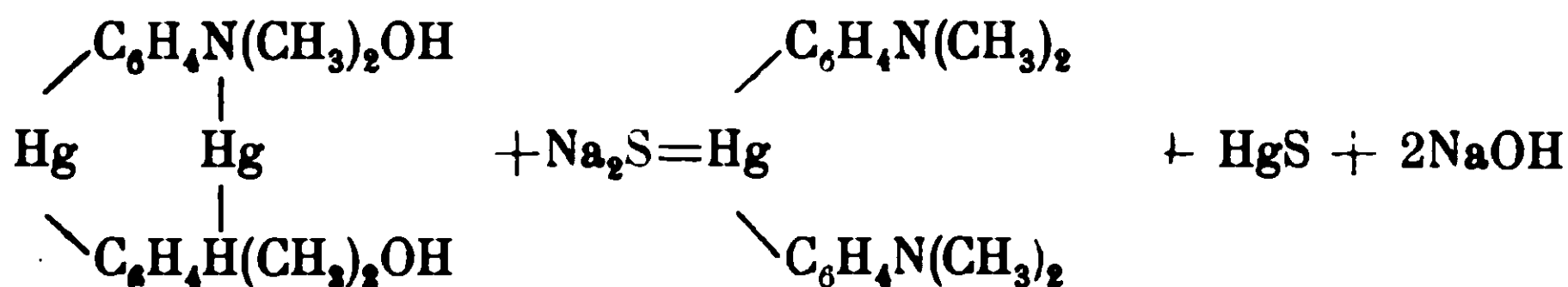
Facendo reagire in quantità equimolecolari il monosolfuro di sodio e l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiam-

([1]) È noto che il solfuro di mercurio in presenza dei solfuri alcalini si scioglie negli alcali caustici e che i sali ammoniacali lo riprecipitano completamente da queste soluzioni (Volhard, Ann. **255**, 252). Nella sopra esposta reazione si ha formazione di idrossido di sodio

$$Hg\begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_3J \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_3J \end{matrix} + Na_2S + 2H_2O = HgS + 2C_6H_5(CH_3)_3NJ + 2NaOH$$

([2]) Hübner, " Tolle u. Athenstädt ". Ann. **224**, 352.

monio, questo perde il mercurio merouriammonico, che si separa sotto forma di solfuro di mercurio, e si trasforma in *para-mercuriodimetilanilina* $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

La reazione ha luogo secondo l'equazione:

$$
Hg\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2OH \\ \qquad | \\ \qquad Hg \\ \qquad | \\ \diagdown C_6H_4H(CH_3)_2OH \end{array} + Na_2S = Hg\begin{array}{l} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{array} + HgS + 2NaOH
$$

Gr. 30 di base finamente divisa, furono stemperati in circa 150 cc. di acqua ed addizionati di cc. 26,7 di uno sciolto contenente monosolfuro di sodio nella proporzione del 13 per cento. Si scaldò al bagno maria per alcune ore. Si ottenne una sostanza grigia che fu raccolta, lavata, seccata e trattata con benzolo bollente. Questo solvente separò dei fiocchi neri di solfuro di mercurio e disciolse una sostanza scolorita che abbandonò poi ben cristallizzata in aghi splendenti, per raffreddamento. Il prodotto fu fatto nuovamente cristallizzare dello stesso solvente.

Esso perde all'aria benzolo e sfiorisce. È poco solubile nell'alcool e nell'etere; si scioglie bene nel cloroformio. Fonde a 169°.

Analisi. Calcolato per $Hg[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ per cento C 43,64, H 4,55, Hg 45,45. Trovato C 43,30, H 4,60, Hg 45,37.

Questa sostanza corrisponde esattamente alla para-mercuriodimetilanilina descritta da Schenk e Michaelis (1).

Azione del bromo
sopra il cloruro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio.

Il cloruro di para-mercuriodifcnilenesametildiammonio trattato con bromo in quantità corrispondenti a quattro atomi di questo per una molecola di cloruro, perde, sotto forma di bromuro, il mercurio il quale viene sostituito dal bromo e si produce cloruro di *para-bromotrimetilfenilammonio*.

Gr. 2,7 di cloruro sciolti in alcool etilico furono addizionati della quantità teorica di bromo. Si ottenne un liquido leggermente co-

(1) Ber XXI, 1501.

lorato in giallo che fu evaporato sul bagno maria. Il residuo fu stemperato in acqua e trattato con idrogeno solforato allo scopo di decomporre il bromuro di mercurio formatosi. Separato il solfuro di mercurio, si evaporò nuovamente e si ottenne una sostanza cristallizzata in belle lamine rombiche, scolorite, solubilissime nell'acqua.

La soluzione acquosa di questo prodotto fornì mediante il cloruro di platino un precipitato giallo, che dall'acqua bollente cristallizzò in aghetti trasparenti.

Analisi. Calcolato per $[C_6H_4Br(CH_3)_3NCl]_2PtCl_4$ p. cento Pt 23,45. Trovato Pt 23,11.

La stessa soluzione acquosa addizionata di joduro di potassio fornì un precipitato bianco il quale cristallizzò dall'acqua bollente in prismi scoloriti, opachi, fusibili a 185° con decomposizione e produzione di una sostanza che si sciolse nell'alcool comunicandogli una colorazione violetta.

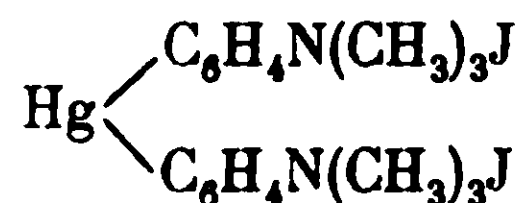
Analisi. Calcolato per $C_6H_4Br(CH_3)_3NJ$ per cento C 31,58, H 3,80, J 37,13, Br 23,39. Trovato C 32,20, H 3,99, J 36,86, Br 23,83 [1].

Questa sostanza corrisponde per la sua composizione e per le sue proprietà all'joduro di para-bromotrimetilfenilammonio descritte da Würster e Beran [2].

Azione dell'joduro di metile sopra la para-mercuriodimetilanilina.

Allo scopo di completare le indagini sulla costituzione di questi prodotti sperimentai la metilizzazione della para-mercuriodimetilanilina preparata col metodo di Schenk e Michaelis, facendo cioè reagire la para-bromodimetilanilina con amalgama di sodio [3].

Ottenni, come era prevedibile, il joduro di para-mercuriodifelenesametildiammonio (jodometilato di para-mercuriodimetilanilina)

$$Hg\begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_3J \\ C_6H_4N(CH_3)_3J \end{cases}$$

già descritto della II parte di questa Nota.

(1) Il bromo fu calcolato sottraendo al peso della miscela di joduro e bromuro d'argento, la quantità teorica di joduro d'argento.

(2) Ber. XII, 1820.

(3) Ber. XXI, 1501.

Gr. 5 di mercnriodimetilanilina furono trattati con alcool metilico e joduro di metile in apparecchio a ricadere, facendo bollire per più ore. Si distillò per ricuperare il joduro di metile eccedente e l'alcool metilico. Il residuo trattato con acqua bollente si sciolse per intero. Per raffreddamento si separò una sostanza scolorita cristallizzata in lunghi e sottili aghi flessibili.

Il prodotto ricristallizzato dall' acqua bollente si comportò al calore esattamente come il joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio ottenuto metilizzando l' idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio. Le due sostanze messe nelle stesse condizioni, ingiallirono a 218° e fusero a 230°.

Analisi. Calcolato per cento C 29,83, H 3,59, Hg 27,62. Trovato C 29,29, H 4,08, Hg 27,78.

Per meglio constatare l'identità di questo joduro con quello descritto, ne trasformai una parte in cloruro e ne preparai poscia il cloromercurato. Questo cloromercurato fondeva esattamente a 225°, con decomposizione come fu già detto per il cloromercurato proveniente dall'altro joduro.

È inutile aggiungere che l' azione dell' joduro di metile fu sperimontata anche sulla mercuriodimetilanilina ottenuta dall' idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio e che si ebbe un risultato identico.

Le reazioni dimostrative della costituzione del para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio, e del para-mercuriodifenilene-

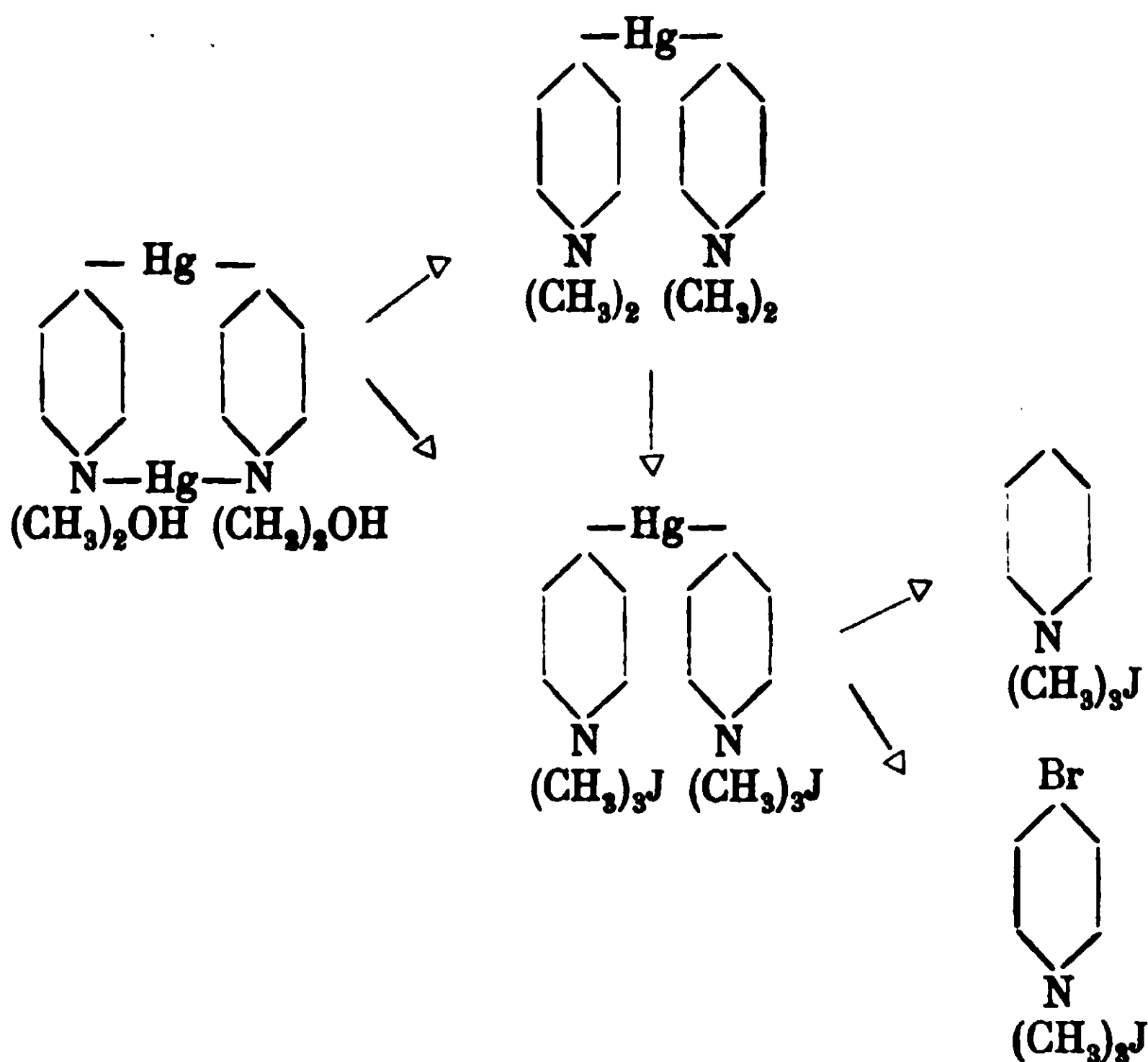
sametildiammonio, si possono riassumere nello schema seguente:

— Hg —
N—Hg—N
$(CH_3)_2OH$ $(CH_3)_2OH$

—Hg—
N N
$(CH_3)_2$ $(CH_3)_2$

—Hg—
N N
$(CH_3)_3J$ $(CH_3)_3J$

N
$(CH_3)_3J$

Br
N
$(CH_3)_3J$

I fatti osservati in queste ricerche inducono naturalmente a considerare la *mercuriofenilamina* e l'idrato di *metilfenimercuriammonio* come composti, aventi una costituzione ben diversa da quella che fu da me ai medesimi attribuita [1].

Ho istituito delle indagini in proposito.

Parma, R. Università, Maggio 1893.

Sulla costituzione della mercuriofenilamina e dell'idrato di metilfenilmercuriammonio;

nota di L. PESCL

(*Giunta il 4 settembre 1893*).

In due note pubblicate nello scorso anno [2] descrissi un alcaloide ottenuto per azione azione dell'anilina sull'ossido di mercurio, la

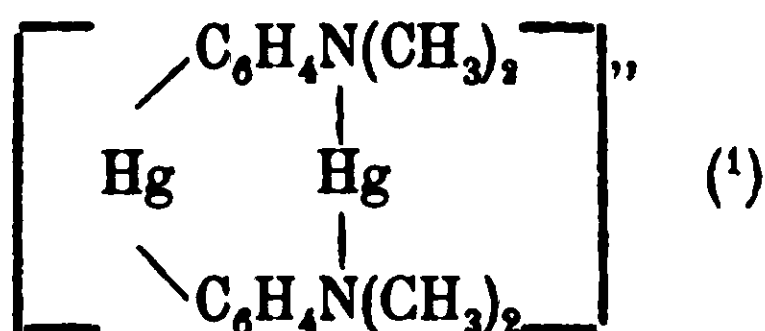
(1) Rendic. Acc. Lincei, vol. I, 312, 431.

(2) Gazz. chim. XXII, Vol. I e II. — Rend. Acc. Lincei Vol. I, 312, 341.

mercuriofenilamina, ed un altro alcaloide il cui acetato produssi facendo reagire la metilanilina sull'acetato mercurico.

Al primo di questi prodotti assegnai la formola C_6H_5NHg ; ed all'altro, la formola $C_6H_5NCH_3HgOH$ *(idrato di metilfenilmercuriammonio)*.

Facendo seguito a quelle indagini sperimentai l'azione della dimetilanilina sull''acetato mercurico ed ottenni l' acetato di un diammonio complesso, il *para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio*

$$\left[Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad Hg \\ \quad\quad | \\ \diagdown C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix} \right]'' \quad (1)$$

I due atomi di mercurio che si trovano in questo diammonio occupano, come dimostrai sperimentalmente, le distinte posizioni indicate dalla formola; e cioè l'uno si trova inserito in due nuclei benzolici e l' altro si trova legato ai due atomi di azoto, percui funziona come il mercurio dei composti mercuriammonici.

Tale mercurio, che distinguo appunto col qualificativo di *mercuriammonico*, può essere spostato con una certa facilità, mentre l'altro mercurio si mostra generalmente assai resistente all'azione dei reattivi.

L'idrato del citato diammonio difatti trattato coll'joduro di metile fornì il joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio $Hg(C_6H_4N(CH_3)_3J)_2$ perdendo sotto forma di joduro mercurico il mercurio mercuriammonico.

Lo stesso idrato per opera dei solfuri alcalini, impiegati in debita quantità, perdette il mercurio mercuriammonico sotto forma di solfuro e produsse la para-mercuriodimetilanilina $Hg(C_6H_4N(CH_3)_2$.

Le relazioni che passano tra i composti mercurici derivati dall'anilina e dalla metilanilina e quelli ottenuti dalla dimetilanilina, mi fecero nascere il dubbio che la mercuriofenilamina e l' idrato di metilfenilmercuriammonio avessero una costituzione simile a quella del diammonio complesso più volte citato.

Onde risolvere il quesito tentai, felicemente, la produzione, da

(1) Rend. Acc. Lincei Vol. II, 433. — Gazz. chim. XXIII, Vol. II.

quegli alcaloidi, dell' joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio.

Azione dell'joduro di metile sulla mercuriofenilamina.

La base finamente polverizzata e stemperata nell'alcool metilico fu trattata a freddo con un grande eccesso di joduro di metile. Dopo ventiquattro ore di digestione si aggiunse una piccola quantità di soluzione metilica di potassa caustica e si riscaldò in apparecchio a ricadere per più ore. Ricuperato il joduro di metile eccedente e l'alcool metilico si ebbe per residuo una polvere gialla cristallina che fu decomposta mediante solfidrato di bario operando come fu detto per il prodotto di metilizzazione dell' idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio ([1]): trattando cioe a caldo con quel reattivo in presenza di molta acqua e filtrando il liquido bollente per toglierne il solfuro di mercurio.

Dal filtrato si separò, per raffreddamento, una sostanza cristallizzata in aghi sottili, scoloriti, dotati di splendore setaceo.

Questa sostanza esposta all'azione del calore, operando di confronto coll' joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio, si comportò identicamente a questo.

Analisi. Calcolato per $Hg \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_3J \\ C_6H_4N(CH_3)_3J \end{cases}$ per cento Hg 27,62.

Trovato Hg 27,40.

Una porzione di questo joduro fu trattata con cloruro d'argento umido: il cloruro così ottenuto fu trasformato in cloromercurato. Questo cloromercurato cristallizzò dall'acqua bollente in aghi scoloriti, fusibile esattamente a 225° come fu constatato altre volte per il cloromercurato di para-mercuriodifenilenesametildiammonio.

Azione dell'joduro di metile
sopra l'idrato di metilfenilmercuriammonio.

Si operò il trattamento nel modo descritto sopra, risparmiando soltanto l'aggiunta della soluzione metilica di potassa caustica.

([1]) Rend. Acc. Lincei Vol. II, 433. — Gazz. chim. XXIII, Vol. II.

Anche in questo caso si ebbe una polvere gialla cristallina che trattata con solfidrato di bario diede solfuro di mercurio e joduro di para-mercuriodifenilenesametildiammonio.

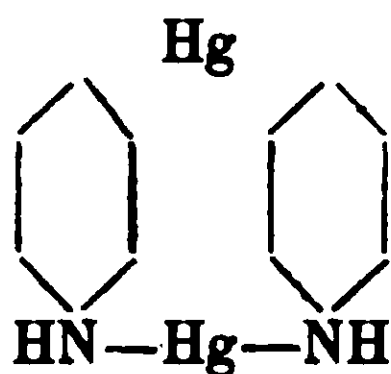
Questo joduro fu identificato per il suo modo di comportarsi al calore. All'analisi dimostrò contenere 27,8 per cento di mercurio. Mediante opportuni trattamenti lo si trasformò in cloromercurato che si trovò fusibile esattamente a 225°.

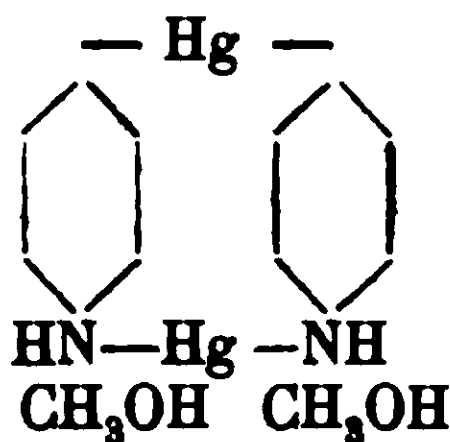
Questi fatti mi sembrano sufficienti per affermare che la mercuriofenilamina e l'idrato di metilfenilmercuriammonio hanno effettivamente una costituzione simile a quella dell'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio. Tutte tre le basi infatti, per mezzo dell'joduro di metile, danno lo stesso prodotto contenente mercurio in posizione *para*.

Evidentemente quindi la composizione della mercuriofenilamina e quella dell'idrato di metilfenilmercuriammonio sono rappresentate complessivamente dal doppio delle formolo primamente da me attribuite a quelle sostanze, le quali contengono mercurio inserito nel nucleo e mercurio mercuriammonico come accade per l'idrato di para-mercuriodifenilentetrametilmercuriodiammonio.

Perciò alla sostanza che rappresentai colla formola C_6H_5NHg e denominai mercuriofenilamina, va assegnata la formola

Hg

HN—Hg—NH

e la denominazione : *para-mercuriodifenilenmercuriodiamina.*

Ed alla sostanza che rappresentai colla formola $C_6H_5NHgCH_3OH$ e denominai idrato di metilfenilmercuriammonio, va assegnata la formola

e la denominazione : *idrato di para-mercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio.*

Una conferma per la costituzione complessa di questi composti fu ottenuta anche nella trasformazione dei medesimi in *para-mercurioanilina* e *para-mercuriometilanilina.*

Para-mercurioanilina.

La para-mercuriodifenilenmercuriodiamina fu trasformata in para-mercurioanilina $Hg(C_6H_4NH_2)_2$ operando nel modo seguente.

La base finamente divisa, sospesa nell' acqua, fu fatta reagire con monosolfuro di sodio impiegando le due sostanze in quantità equimolecolari. Si scaldò per alcune ore al bagno maria e si formò una polvere nerastra che fu raccolta sopra filtro, lavata e seccata. Da questa polvere il cloroformio estrasse la para-mercurioanilina, la quale, per evaporazione del solvente, cristallizzò in aghi leggermente gialli fusibili a 174^0 con decomposizione.

La para-mercurioanilina è pochissimo solubile nel benzolo e nell'alcool, insolubile nell'etere.

Analisi. Calcolato per $Hg(C_6H_4NH_2)_2$ per cento C 37,50, H 3,13, Hg 52,08. Trovato C 37,17, H 3,07, Hg 52,07.

Para-mercuriometilanilina.

Trattato l' idrato di para-mercuriodifenilendimetilmercuriodiammonio con solfuro di sodio nel modo anzidescritto si ottenne solfuro di mercurio e para-mercuriometilanilina $Hg(C_6H_4NCH_3H)_2$.

Il prodotto di reazione tra la base ed il solfuro alcalino, lavato e seccato fu esaurito con benzolo bollente nel quale la para-mercuriometilanilina si disciolse separandosene, per raffreddamento, sotto forma di aghi scoloriti splendenti fusibili a 178-179^0.

Questa sostanza è poco solubile nell'alcool, insolubile nell'etere.

Analisi. Calcolato per $Hg(C_6H_4NCH_3H)_2$ p. cento C 40,78, H 3,88, Hg 48,54. Trovato C 40,86, H 4,03, Hg 48,48.

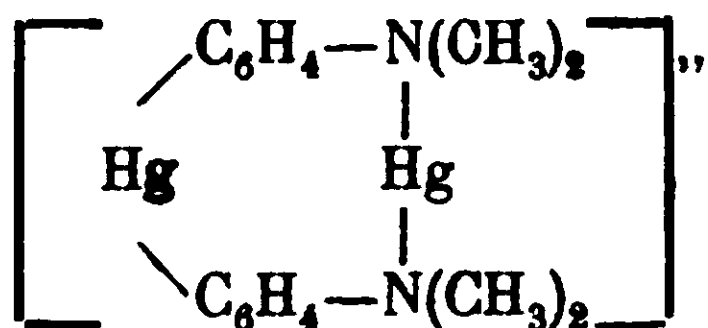
Parma, R. Università, Giugno 1893.

Composti organo-mercurici derivati dalla dietilanilina;

di ANTONIO PICCININI.

(*Giunta il 4 settembre 1893*).

L. Pesci [1] facendo reagire l'ossido mercurico sopra l'acetato di dimetilanilina, oppure trattando l'acetato mercurico con dimetilanilina, ottenne l'acetato del diammonio,

$$\left[Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4-N(CH_3)_2 \\ \\ \diagdown C_6H_4-N(CH_3)_2 \end{matrix} \begin{matrix} \\ | \\ Hg \\ | \\ \end{matrix} \right]_{,,}$$

e da questo il corrispondente alcaloide, nônchè diversi altri prodotti, che furono preparati allo scopo di chiarire la natura ohimica dell'alcaloide stesso.

Ho tentato la preparazione di composti paralleli a quelli dal Pesci descritti, impiegando la dietilanilina in luogo della dimetilanilina. Come era prevedibile, sono riuscito nell'intento, perchè ho ottenuto il corrispondente alcaloide, ed ho potuto dimostrare che anche in questa nuova serie di composti, il mercurio che fa parte del nucleo, trovasi in posizione *para*, rispetto all'azoto.

I.

Acetato di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio.— Ad una soluzione di gr. 31,8 di acetato mercurico in cc. 500 di alcool di 50° C^i, aggiunsi gr. 29,8 di dietilanilina, sciolta in cc. 200 di alcool di 90° C^i; dopo alcuni istanti si separò una sostanza cristallizzata in lunghi aghi setacei, scoloriti, i quali furono raccolti e fatti nuovamente cristallizzare dall'alcool bollente.

Questo prodotto è insolubile nell'acqua, solubile nell'etere, nell'alcool, nell'acido acetico diluito, e solubilissimo nel benzolo. Fonde a 104°,4 (t. c.) in un liquido scolorito che si scompone con imbrunimento e svolgimento rapido di gas verso 182°.

[1] L. Pesci, Rendio. Acc. Lincei Vol. 1, 431. — Gazz. chim. XXIII, Vol. II.

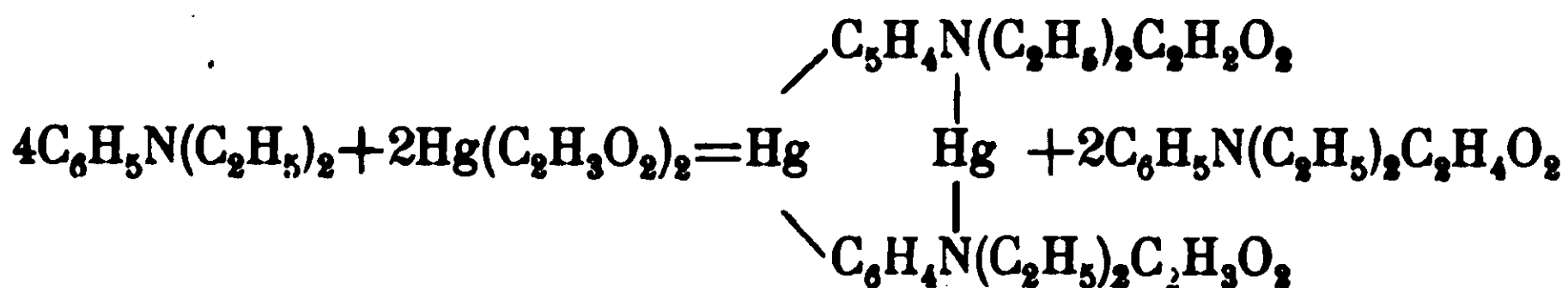
All'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,5116 di sostanza cristall. dal benzolo, diedero gr. 0,1909 di H_2O e gr. 0,6570 di CO_2.

II. gr. 0,4389 di sostanza diedero gr. 0,2504 di HgS.

	calcolato per $Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_3O_2 \\ Hg \\ \diagdown C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_3O_2\end{matrix}$	trovato I.	trovato II.
C per cento	35,38	35,38	—
H " "	4,18	4,14	—
Hg " "	49,14	—	49,18

La formazione di questo acetato nelle condizioni descritte si può interpretare coll'equazione seguente :

$$4C_6H_5N(C_2H_5)_2+2Hg(C_2H_3O_2)_2=Hg\begin{matrix}\diagup C_5H_4N(C_2H_5)_2C_2H_2O_2 \\ Hg \\ \diagdown C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_3O_2\end{matrix}+2C_6H_5N(C_2H_5)_2C_2H_4O_2$$

Questo sale si può ottenere anche facendo reagire l'ossido mercurico sull'acetato di dietilanilina sciolto nell'alcool. L'ossido viene aggiunto a piccole porzioni allo sciolto alcoolico e dapprincipio vi si discioglie con molta facilità ; ad un dato momento la massa si rapprende in poltiglia cristallina, che si raccoglie e si fa cristallizzare dall'alcool bollente o dal benzolo. La reazione tra l'ossido di mercurio e l'acetato di dietilanilina, può esprimersi coll'equazione seguente :

$$2C_6H_5N(C_2H_5)_2C_2H_4O_2+2HgO=Hg[C_6H_4N(C_2H_5)_2C_2H_3O_2]Hg+2H_2O.$$

Idrato di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio.—L'acetato sopra descritto, stemperato nell'acqua e trattato con un eccesso di potassa caustica, si trasformò in una poltiglia cristallina di aghi scoloriti. Questo prodotto fu lavato con acqua, asciugato e seccato.

Esso possiede reazione alcalina forte, è insolubile nei solventi ordinari, all'infuori dell'acqua bollente, la quale però lo decompone parzialmeute. Esposto all'azione del calore, comincia ad ingiallire verso 165° e fonde con profonda scomposizione a 200°.

All'analisi diede i risultati seguenti :

I. gr. 0,3172 di sostanza diedero gr. 0,1162 di H_2O e gr. 0,3924 di CO_2.

II. gr. 0,2648 di sostanza diedero gr. 0,1690 di HgS.

	calcolato per $Hg\left\{\begin{array}{l} C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \\ \quad\vert \\ \quad Hg \\ \quad\vert \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \end{array}\right.$	trovato I.	II.
C per cento	32,86	33,73	—
H „ „	4,11	4,07	—
Hg „ „	54,79	—	55,02

Cloruro di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio.—Fu ottenuto per doppia decomposizione tra il cloruro di potassio e la soluzione acetica diluita dell' acetato. È in aghi sottili, scoloriti, poco solubili nell'acqua fredda, discretamente nella bollente, dalla quale per raffreddamento si ottiene cristallizzato. Si scioglie pure nell'alcool diluito e caldo. Fonde a 164°,5 (t. c.).

All'analisi diede i numeri seguenti :

Gr. 0,2338 di sostanza diedero gr. 0,1416 di HgS.

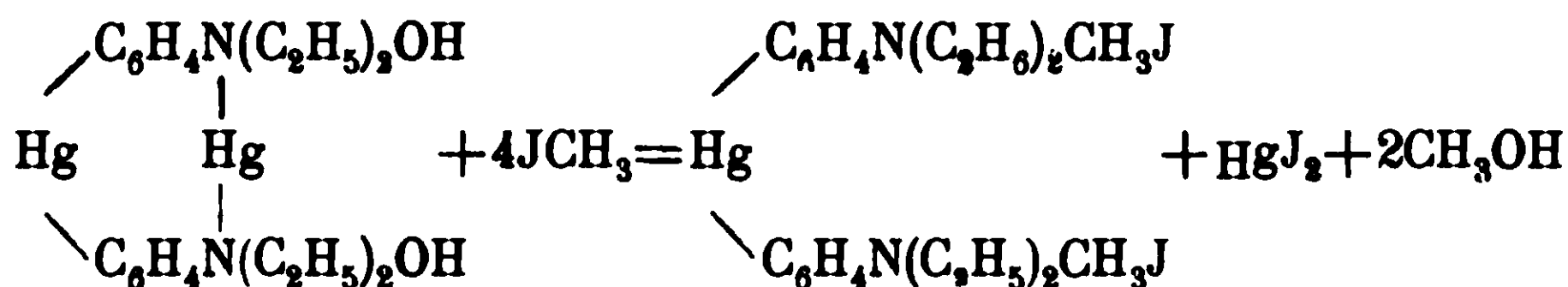
	calcolato por $Hg\left\{\begin{array}{l} C_6H_4N(C_2H_5)_2Cl \\ \quad\vert \\ \quad Hg \\ \quad\vert \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2Cl \end{array}\right.$	trovato
Hg per cento	52,15	52,21

II.

Azione dell' joduro di metile sull'idrato di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio.

Il mercurio mercuriammonico contenuto nella molecola di questo alcaloide viene eliminato per opera dell' joduro di metile, sotto

forma di joduro mercurico e sostituito da due metili, formandosi alcool metilico e l' jodometilato di para-mercuriodietilanilina, o *joduro di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio.* La reazione ha luogo secondo la seguente equazione:

$$Hg\begin{cases} C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \\ | \\ Hg \\ | \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2OH \end{cases} + 4JCH_3 = Hg\begin{cases} C_6H_4N(C_2H_6)_2CH_3J \\ \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J \end{cases} + HgJ_2 + 2CH_3OH$$

La metilizzazione fu operata nel modo seguente: La sostanza finamente divisa, sospesa nell'alcool metilico fu trattata con joduro di metile in apparecchio a ricadere, mantenendo l' ebollizione per circa un'ora. Si formò una polvere gialla cristallina, che fu raccolta dopo aver ricuperato l'joduro di metile. Questa polvere, finamente triturata, fu sospesa nell'acqua e trattata con solfidrato di bario, allo scopo di decomporre l'joduro mercurico. Il solfidrato fu aggiunto in eccesso ed il trattamento eseguito al bagnomaria. Si separarono dei fiocchi neri di solfuro di mercurio che furono eliminati per filtrazione. Il liquido per raffreddamento diede un abbondante prodotto cristallizzato in prismetti scoloriti, poco solubili nell'acqua fredda, molto nella bollente. Questa sostanza, purificata mediante ripetute cristallizzazioni da quest'ultimo veicolo si mostrò solubile alquanto nell'alcool, insolubile nell'etere, nel benzolo e resistente all'azione della potassa caustica concentrata.

Esposto all' azione del calore, fuse con scomposizione a 202°,8 (t. c.).

All'analisi diede i seguenti risultati:

I. gr. 0,2815 di sostanza diedero gr. 0,1136 di H_2O e gr. 0,3426 di CO_2.

II. gr. 0,3090 di sostanza diedero gr. 0,0927 di HgS.

III. gr. 0,2261 di sostanza diedero gr. 0,1326 di AgJ.

	calcolato per $Hg\begin{cases} C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J \\ C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J \end{cases}$	trovato I.	II.	III.
C per cento	33,85	33,19	—	—
H " "	4,36	4,48	—	—
Hg " "	25,64	—	25,86	—
J " "	32,56	—	—	32,88

La soluzione acquosa di questo joduro, trattata con ossido di argento umido, fornì un liquido scolorito potentemente caustico, avido di anidride carbonica. Questo liquido, evaporato in atmosfera di idrogeno, lasciò un residuo bruniccio, solubile parzialmente nell'acqua. Quindi l'*idrato di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio*, non fu ottenuto che in soluzione acquosa.

Dallo stesso joduro, mediante il cloruro d'argento, si ottenne il *cloruro di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio*, sostanza ben cristallizzata in aghi sottili, scoloriti, deliquescenti. Aggiungendo allo sciolto acquoso di questo cloruro una soluzione di cloruro mercurico in piccolo eccesso, si ottenne il *cloromercurato di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio*, il quale cristallizzò dall'acqua bollente in laminette splendenti, incolore, che rammolliscono a 168° e fondono con scomposizione a 200° circa, spumeggiando.

III.

Il fatto osservato della trasformazione dell'idrato di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio dimostra la presenza del mercurio mercuriammonico, cioè collegato all'azoto, nella molecola di quell'alcaloide. Era prevedibile che sostituendo il restante mercurio nell'joduro suddetto per opera dell'idrogeno, si dovesse ottenere l'joduro di metildietilfenilammonio. I fatti confermarono tale supposizione.

La sostituzione fu operata trattando l'joduro, alla temperatura del bagno maria, con solfuro sodico al 50 $^0/_0$, mantenendo l'azione del calore per più ore. Si ottenne un liquido leggermente colorato in giallo, trasparente, che addizionato di potassa caustica concentrata diede un precipitato oleoso che non si solidificò.

Questa sostanza oleosa, raccolta e trattata con acqua vi si disciolse completamente. Nella soluzione si decompose il solfuro di sodio mediante acido cloridrico, si filtrò e si aggiunse un eccesso di cloruro d'argento umido. Si filtrò nuovamente e si versò nel liquido filtrato un eccesso di cloruro mercurico. Si separò un abbondante precipitato oleoso che poi si rapprese in aghi prismatici scoloriti che fondevano a 100°,6 (t. c.), e si scomponevano a 200° con effervescenza e coloramento giallo-rosso.

Questo prodotto cristallino fu purificato mediante cristallizzazione dall'acqua bollente, asciugato sull'acido solforico ed analizzato.

Gr. 0,2904 di sostanza diedero gr. 0,1661 di HgS.

calcolato per $[C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3Cl]_2[HgCl_2]_3$		trovato
Hg per cento	49,54	49,30

Questo cloromercurato decomposto mediante idrogeno solforato, fornì uu liquido scolorito, il quale per evaporazione diede un residuo cristallizzato in aghetti deliquescenti. La soluzione di questo prodotto, diede col cloruro di platino un abbondante precipitato in forma di prismetti di colore giallo-aranciato, poco solubili nell'acqua fredda, facilmente solubili nell' acqua bollente, dalla quale si separarono per raffreddamento, ben conformati.

All'analisi si ebbero i risqltati seguenti :

I. gr. 0,2044 di sostanza diedero gr. 0,0548 di Pt.

II. gr. 0,1660 di sostanza diedero gr. 0,0784 di H_2O e gr. 0,2186 di CO_2.

Questi numeri corrispondono abbastanza bene alla composizione del cloroplatinato di dietilmetilfenilammonio.

calcolato per $[C_6H_5N(C_2H_5)_2CH_3Cl]_2PtCl_4$		trovato I.	trovato II.
C per cento	35,88	—	35,91
H „ „	4,90	—	5,24
Pt „ „	26,48	26,81	—

Tentai inutilmente e ripetute volte di ottenere il joduro di questo ammonio allo stato solido. Anche precipitando la soluzione del cloruro puro mediante joduro di potassio si produce una sostanza oleosa scolorita, che si mantiene indefinitamente fluida.

Claus ed Howitz ([1]) trattando la dietilanilina con joduro di metile, ottennero questo joduro fusibile a 102°. Allo scopo di identificare il mio prodotto con quello ottenuto da Claus ed Howitz, procedetti alla metilizzazione della dietilanilina, col processo indicato da questi autori, ed ottenni anche in questo caso un prodotto che non mi fu possibile solidificare. Trasformai il joduro così pre-

([1]) Clausu. Howitz, Ber. XVII, 1326.

parato in cloruro; da questo cloruro preparai il cloromercurato ed il cloroplatinato.

Il cloromercurato era cristallizzato io aghi prismatici scoloriti, fusibili a 100°,6 (t. c.) e decomponibili a 200°, con effervescenza e coloramento giallo rossiccio, esattamente come fu detto per l'altro cloromercurato sopradescritto.

All'analisi si ebbe:

Gr. 0,2425 di sostanza diedero gr. 0,1387 di HgS.

	calcolato	trovato
Hg per cento	49,54	49,37

Il cloroplatinato cristallizzato dall' acqua bollente si mostrò in prismetti di colore giallo ranciato.

All'analisi diede le cifre seguenti:

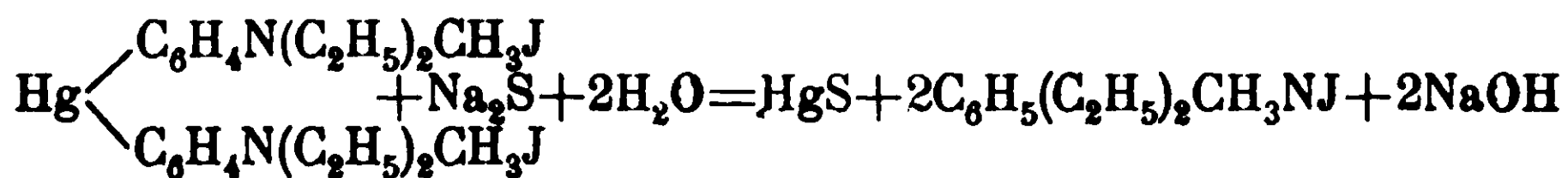
I. gr. 0,2218 di sostanza diedero gr. 0,0586 di Pt.

II. gr. 0,2806 di sostanza diedero gr. 0,1276 di H_2O e gr. 0,3719 di CO_2.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
Pt per cento	26,48	26,42	—
C „ „	35,88	—	36,17
H „ „	4,90	—	5,05

Sebbene non mi sia riuscito di ottenere l'joduro di Claus e Howitz allo stato solido, pure l'identità tra questo joduro e quello sopradescritto parmi non dubbia, pel fatto che identici sono i cloromercurati ed i cloroplatinati derivati da queste sostanze.

La trasformazione dell'joduro di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio in joduro di dietilmetilfenilammonio per opera del solfuro di sodio ha luogo, a mio modo di vedere, secondo la equazione seguente:

$$Hg\begin{cases}C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J\\C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J\end{cases}+Na_2S+2H_2O=HgS+2C_6H_5(C_2H_5)_2CH_3NJ+2NaOH$$

IV.

Il modo di formazione di questi prodotti, l' analogia che essi presentano con quelli derivati dalla dimetilanilina, davano ragione

di credere che il mercurio che si trova nel nucleo fosse in posizione *para*; una dimostrazione concludente di questo fatto non poteva ottenersi se non procedendo alla produzione della mercuriodietilanilina dall' idrato di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio, mediante eliminazione del mercurio mercuriammonico e dimostrando che il prodotto ottenuto è realmente la *para-mercuriodietilanilina*.

Ora questa sostanza non essendo conosciuta, ho proceduto alla sua preparazione, allo scopo di studiarne le proprietà e compararle poi con quelle della mercuriodietilanilina da ottenersi dall' idrato suddetto.

Gr. 20 di para-bromodietilanilina, sciolti in gr. 20 di xilolo e addizionati di gr. 1,5 di etere acetico, furono trattati in apparecchio a ricadere con gr. 200 di amalgama di sodio all' 1,5 $^0/_0$. Si mantenne l' ebollizione per ore 18. Il prodotto della reazione, ripreso con benzolo bollente, filtrato, fornì una sostanza ben cristallizzata in prismi scoloriti, trasparenti efflorescenti all'aria. Questa sostanza, purificata mediante ripetute cristallizzazioni dal benzolo fondeva a 160°,6 (t. c.). Si scioglie anche nell' etere, ed è insolubile nell'alcool e nell'acqua.

Seccata sopra l'acido solforico, in atmosfera rarefatta, fu sottoposta all'analisi:

I. gr. 0,2764 di sostanza diedero gr. 0,1418 di H_2O e gr. 0,4890 di CO_2.

II. gr. 0,2870 di sostanza diedero gr. 0,1352 di HgS.

	calcolato per $Hg\langle{}^{C_6H_4(C_2H_5)_2N}_{C_6H_4(C_2H_5)_2N}$	trovato I.	trovato II.
C per cento	48,38	48,25	—
H " "	5,65	5,70	—
Hg " "	40,32	—	40,61

Dall' idrato di para-mercuriodifenilentetraetilmercuriodiammonio, si ottenne l' istessa mercuriodietilanilina, operando nel modo seguente:

La base, stemperata in acqua fu trattata con solfuro di sodio in quantità equimolecolari, operando al bagno maria e mantenendo

l'azione del calore per più ore. Si produsse una massa bruna che fu raccolta su filtro, lavata e seccata. Questo prodotto, trattato con benzolo bollente, si trasformò in fiocchi neri di solfuro di mercurio e cedette al solvente un composto che dal solvente stesso filtrato, si separò in forma di aghi prismatici incolori. Questi aghi si mostrarono efflorescenti e fusibili a 160°,6 (t. c.).

All'analisi si ebbe :

I. gr. 0,2299 di sostanza diedero gr. 0,1205 di H_2O e gr. 0,4070 di CO_2.

II. gr. 0,1878 di sostanza diedero gr. 0,0878 di HgS.

	calcolato	trovato	
C per cento	48,38	48,28	—
H " "	5,65	5,82	—
Hg " "	40,32	—	40,30

L'identità tra le due mercurianilina mi pare sufficientemente dimostrata, e per conseguenza anche la posizione che il mercurio occupa nel nucleo rispetto all'azoto. Cercai però di confermare ancor meglio tale identità trattando la *para-mercuriodietilanilina* ottenuta dalla *para-bromodietilanilina* con joduro di metile; si doveva in tali circostanze produrre l'*jodometilato di para-mercuriodietilanilina*, o *joduro di para-mercuriodifenilentetraetildimetildiammonio*, già descritto nella seconda parte di questa nota.

La metilizzazione fu operata in apparecchio a ricadere, impiegando alcool metilico e joduro di metile in eccesso. Si produsse una sostanza polverulenta che fu raccolta e trattata con acqua bollente. Se ne estrasse un prodotto che cristallizzò per raffreddamento del solvente in prismetti incolori.

Questa sostanza, esposta all'azione del calore, si comportò identicamente all'joduro già descritto, giacchè fuse a 202°,8 (t. c.) scomponendosi.

All'analisi si ebbe :

I. gr. 0,2283 di sostanza diedero gr. 0,0952 di H_2O e gr. 0,2790 di CO_2.

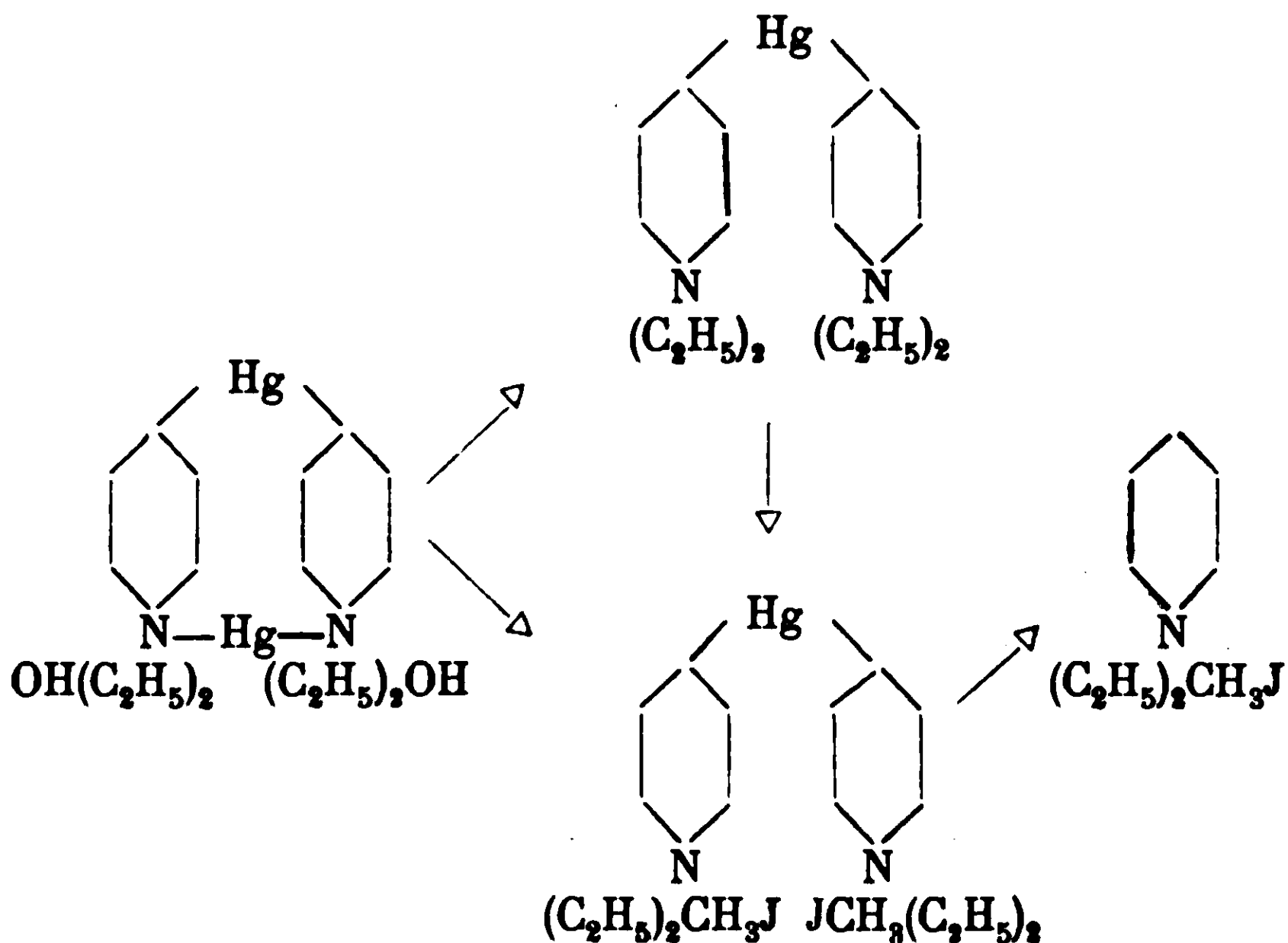
II. gr. 0,2340 di sostanza diedero gr. 0,0712 di HgS.

	calcolato per $Hg\langle^{C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J}_{C_6H_4N(C_2H_5)_2CH_3J}$	trovato I.	II.
C per cento	33,85	33,37	—
H „ „	4,36	4,66	—
Hg „ „	25,64	—	26,23

Da questo joduro si preparò il cloruro e successivamente il cloromercurato, operando come fu già detto. Il cloromercurato proveniente da questo joduro si rammolliva a 168° e fondeva completamente a 200°, scomponendosi con svolgimento di gas, in modo identico all'altro sopradescritto.

L' insieme dei fatti osservati si può riassumere nello schema seguente, il quale espone l'andamento delle reazioni che condussero a stabilire la natura di queste sostanze.

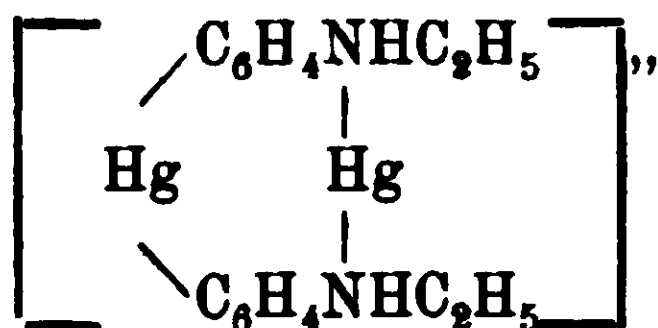
Parma. R. Università. Luglio 1893.

Composti organo-mercurici derivati dalla etilanilina;

GIROLAMO RUSPAGGIARI.

(*Giunta il 4 settembre 1893*).

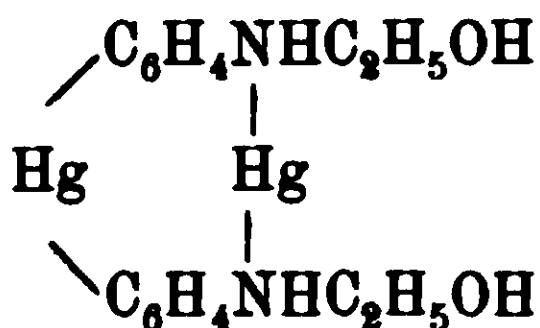
I.

Trattando l'acetato di mercurio con etilanilina si forma un composto, il quale rappresenta l' acetato di un diammonio complesso rispondente alla formola

$$\left[Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4NHC_2H_5 \\ \quad | \\ \quad Hg \\ \quad | \\ \diagdown C_6H_4NHC_2H_5 \end{matrix} \right]''$$

Questo fatto corrisponde a quanto fu già osservato rispettivamente alla metilanilina ([1]).

La presenza in questo diammonio di mercurio mercurioammonico e di mercurio inserito nel nucleo fu dimostrata dalle esperienze che verrò man mano esponendo. La posizione però occupata dal mercurio inserito nel nucleo non potè essere dimostrata, perchè nel corso delle ricerche andai man mano ricavando prodotti fin ora sconosciuti. Il modo di formazione però del composto sopraindicato, i suoi comportamenti, il parallelismo insomma che si riscontra tra i composti organomercurici derivati dalla etilanilina e quelli derivati da altre aniline, autorizzano, a mio modo di vedere, a ritenere che detto mercurio occupi nel nucleo la posizione *para*. Perciò propongo per l'indicato diammonio la denominazione di *para-mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio*.

Idrato di para-mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio.

$$Hg \begin{matrix} \diagup C_6H_4NHC_2H_5OH \\ \quad | \\ \quad Hg \\ \quad | \\ \diagdown C_6H_4NHC_2H_5OH \end{matrix}$$

L'acetato di questo diammonio finamente diviso e sospeso nel-

([1]) L. Pesci, Rend. Acc. Lincei vol. I, 431. — Gazz. chim. XXIII, vol. II.

l'acqua fu trattato con una soluzione acquosa di potassa caustica al 4 %, scaldando al b. m. Filtrando si ottenne un liquido limpido che per raffreddamento depositò bellissimi aghi scoloriti, pesanti, pochissimo solubili nell'acqua fredda, solubili nell'acqua calda, insolubili o quasi nell' etere: l' alcool e più il benzolo li alterano. Questa sostanza possiede forte reazione alcalina: esposta all'azione del calore si decompone a 145°, senza fondere.

All'analisi si ebbero i risultati seguenti :

I. gr. 0,2975 di sostanza diedero gr. 0,3155 di CO_2, e gr. 0,0933 di H_2O.

II. gr. 0,4461 di sostanza diedero gr. 0,3084 di HgS.

	calcolato	trovato I.	trovato II.
C %	28,49	28,92	—
H	3,26	3,48	—
Hg	59,35	—	59,59

Acetato. — A gr 32 di acetato di mercurio, sciolti in 200 cc. di alcool di 50 C[i] si aggiunsero gr. 25 di etilanilina sciolti in 25 cc. di alcool forte. Si depositarono abbondanti prismi scoloriti, trasparenti, i quali furono raccolti sopra filtro e fatti ricristallizzare dall'alcool bollente. Questa sostanza è insolubile nell'acqua fredda, apparentemente decomposta dall'acqua bollente, facilmente solubile nel benzolo, quasi insolubile nell' etere. Fonde a 130° producendo un liquido scolorito.

All'analisi si ebbe :

I. gr. 0,2781 di sostanza diedero gr. 0,3258 di CO_2, e gr. 0,0977 di H_2O.

II. gr. 0,5545 di sostanza diedero gr. 0,3411 di HgS.

calcolato per

$$Hg\begin{matrix}\diagup C_6H_4NHC_2H_5C_2H_3O_2 \\ | \\ Hg \\ | \\ \diagdown C_6H_4NHC_2H_5C_2H_3O_2\end{matrix}$$

	calcolato	trovato I.	trovato II
C %	31,66	31,95	—
H	3,43	3,90	—
Hg	52,77	—	53,03

Cloruro. — Trattando la soluzione alcoolica dell'acetato con una soluzione parimenti alcoolica di cloruro di calcio, si separò una sostanza bianca, amorfa, che cristallizzò dall'alcool bollente in belle lamine esagonali, scolorite, splendenti, fusibili a 142°. Questo prodotto è insolubile nell'acqua fredda, dall'acqua bollente è apparentemente decomposto.

All'analisi diede :

Gr. 0,3102 di sostanza fornirono gr. 0,2031 di HgS.

	calcolato per $Hg{<}\begin{matrix}C_6H_4NHC_2H_5Cl \\ Hg \\ C_6H_4NHC_2H_5Cl\end{matrix}$	trovato
Hg %	56,26	56,44

II.

Il mercurio mercurioammonico dell'idrato di para-mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio viene per opera del joduro di metile eliminato sotto forma di joduro mercurico e sostituito dal metile stesso. Operando con un eccesso di joduro si origina il *joduro di para-mercuriodifenilendimetiletildiammonio* $Hg{<}\begin{matrix}C_6H_4NC_2H_5(CH_3)_2J \\ C_6H_4NC_2H_5(CH_3)_2J\end{matrix}$ il quale resta combinato coll'joduro mercurico.

Alcuni grammi di base furono trattati con joduro di metile e alcool metilico in apparecchio a ricadere mantenendo all'ebollizione per più ore. Si formò una polvere gialla che, dopo aver ricuperato il joduro di metile eccedente, fu raccolta sopra filtro e seccata. Questa polvere finamente divisa e stemperata nell'acqua fu messa a reagire con solfidrato di bario e acqua di barite, scaldando al b. m. per alquanto tempo, allo scopo di decomporre il joduro mercurico. Si separò del solfuro di mercurio ed il liquido, filtrato bollente, abbandonò per raffreddamento dei lunghi aghi setacei, scoloriti, che furono purificati mediante ricristallizzazione dall' acqua bollente. Questo composto non è alterato dalla potassa caustica. Fonde a 202°.

All'analisi si ebbe :

I. gr. 0,1470 di sostanza diedero gr. 0,1747 di CO_2, e gr. 0,0599 di H_2O.

II. gr. 0,1487 di sostanza diedero gr. 0,0469 di HgS.
III. gr. 0,1443 di sostanza diedero gr. 0,0913 di AgJ.

	calcolato	trovato		
		I.	II.	III.
C %	31,91	32,41	—	—
H	3,99	4,52	—	—
Hg	26,60	—	27,19	—
J	33,78	—	—	34,19

La soluzione acquosa di questo joduro trattata con ossido di argento umido diviene fortemente caustica ed assorbe avidamente l'anidride carbonica all'aria.

Cloruro.—Lo stesso joduro in soluzione acquosa fu trattato con eccesso di cloruro di argonto; si scaldò alquanto sul b. m., si filtrò, e si evaporò lentamente a secco. Si ebbe un residuo cristallizzato in lunghi aghi setacei, scoloriti, solubilissimi nell'acqua. La soluzione di questo cloruro trattata con sublimato corrosivo, diede un abbondante precipitato bianco composto di aghi sottili, il quale precipitato fu raccolto su filtro, lavato e fatto nuovamente cristallizzare dall'acqua bollente. Questo *cloromercurato* fonde a 169°. È quasi insolubile nell'acqua fredda, poco solubile nell'alcool.

III.

Mercurioetilanilina, $Hg\begin{cases} C_6H_4NHC_2H_5 \\ C_6H_4NHC_2H_5 \end{cases}$. Togliendo all'idrato di para-mercuriodifenilendietilmercuriodiammonio il mercurio mercurioammonico si ottiene la para-mercurioetilanilina.

La preparazione di questa sostanza fu eseguita nel modo seguente. La base finamente divisa, sospesa nell'acqua fu trattata con solfuro di sodio in quantità calcolata : si impiegarono cioè il solfuro e la base in quantità equimolecolari. L'operazione fu condotta al b. m. scaldando per più ore. Si filtrò, si lavò, e si asciugò la polvere nerastra raccolta e la si trattò poi con xilolo bollente. Questo solvente sciolse la mercurioetilanilina, separandola così dal solfuro di mercurio. Il xilolo, filtrato bollente, abbandonò per raffreddamento degli aghi scoloriti, trasparenti, solubili discretamente nel

benzolo e poco nell'alcool, dai quali due ultimi solventi il prodotto si separa in forma di laminette splendenti. La mercurioetilanilina cristallizzata dal benzolo fonde a 166°.

All'analisi si ebbero i seguenti risultati :

I. gr. 0,3616 di sostanza fornirono gr. 0,5794 di CO_2 e gr. 0,1520 di H_2O.

II. gr. 0,3348 di sostanza diedero gr. 0,1769 di HgS.

	calcolato	trovato	
		I.	II.
C %	43,64	43,69	—
H	4,55	4,67	—
Hg	45,45	—	45,54

Come sopra ho detto credo ragionevole ammettere che il mercurio, che in questi composti si trova inserito nel nucleo, sia in posizione *para*, perciò considero questa sostanza come la *paramercurioetilanilina*.

Mi occupo però tuttora di questi composti coll' intento principale di arrivare ad una dimostrazione concludente appunto relativamente al posto del mercurio nel nucleo.

Parma. R. Università. Luglio 1893.

Sul santonone;

di G. GRASSI-CRISTALDI.

Nell'ultimo fascicolo dei Berichte (p. 2506) J. Klein riferisce in succinto i risultati ottenuti da lui anche dalla distillazione secca del santonone. Non credo che valga la pena di occuparsi per ora dei risultati cui crede pervenire, ma non posso nascondere la meraviglia che mi produsse la sua persistenza nel volere attribuire al santonone, da me ottenuto per il primo, la formola $(C_{15}H_{18}O_2)_2$, in luogo di quella da me dimostrata $(C_{15}H_{17}O_2)_2$. Egli afferma di non aver potuto ottenere col mio metodo il santonone col punto di fusione 223°, ma con quello di 200-201°. Nè pare che sia valso a rimuoverlo dal suo errore un campione di santonone da me ri-

preparato che gli spedii in data dal mese di agosto ultimo scorso invitandolo a riverificarne i caratteri ed a farne un'accurata analisi elementare.

Dopo ciò, ad evitare che le affermazioni del Klein introducano la confusione nella mente dei chimici sulla costituzione dei derivati della santonina, credo opportuno invitare coloro che vogliono addentrarsi in questo argomento, a leggere le mie memorie originali [1] nelle quali sono trascritte le analisi elementari fatte colla debita cura su sostanze scrupolosamente e pazientemente depurate

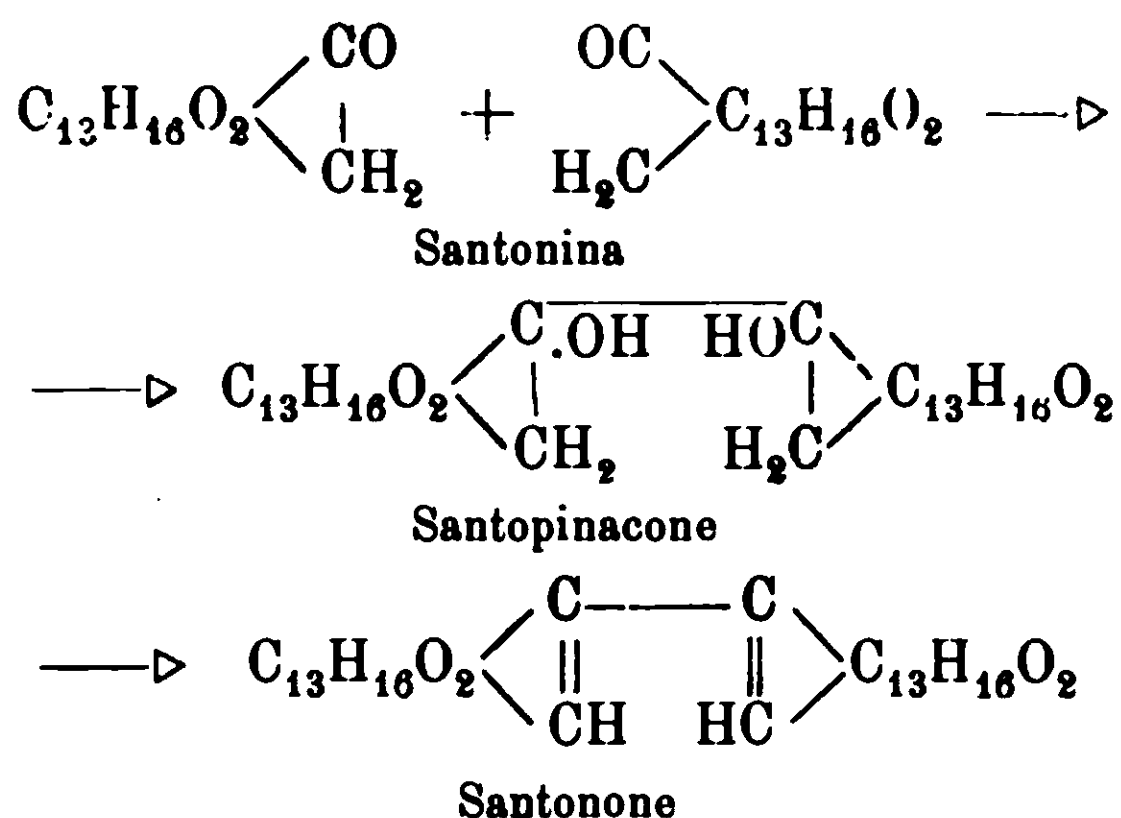
Fu da queste analisi, dal complesso del comportamento dei santononi e dalle analogie di questi con le iposantonine, che fui condotto ad ammettere che la santonina, ridotta con polvere di zinco ed acido acetico, subisca la condensazione pinaconica, rappresentabile coi seguenti schemi:

$$C_{13}H_{16}O_2\left\langle\begin{matrix}CO\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}OC\\ \\ H_2C\end{matrix}\right\rangle C_{13}H_{16}O_2 \longrightarrow$$

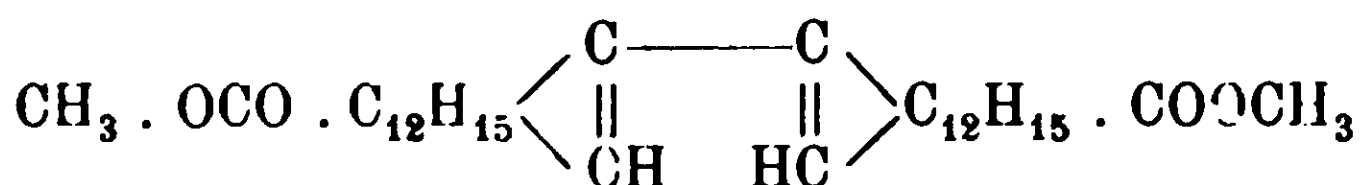
Santonina

$$\longrightarrow C_{13}H_{16}O_2\left\langle\begin{matrix}C.OH & HOC\\ | & |\\ CH_2 & H_2C\end{matrix}\right\rangle C_{13}H_{16}O_2$$

Santopinacone

$$\longrightarrow C_{13}H_{16}O_2\left\langle\begin{matrix}C & \!\!-\!\!-\!\!-\!\! & C\\ \| & & \|\\ CH & & HC\end{matrix}\right\rangle C_{13}H_{16}O_2$$

Santonone

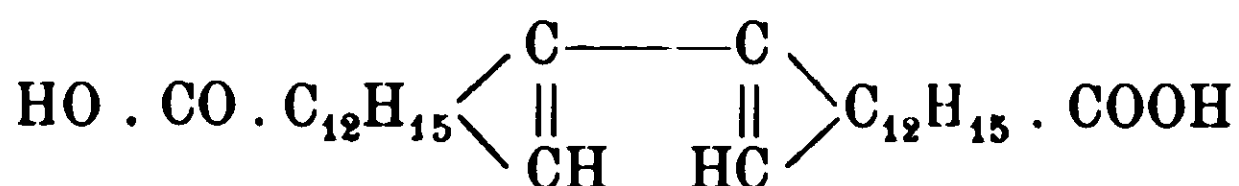
Cho il santonone non abbia la costituzione lattidica [2] fu dimostrato con l'azione dell' acido cloridrico in soluzione alcoolica [3], (alcool metilico) la quale condusse all'etere metilico

$$CH_3 . OCO . C_{12}H_{15}\left\langle\begin{matrix}C & \!\!-\!\!-\!\!-\!\! & C\\ \| & & \|\\ CH & & HC\end{matrix}\right\rangle C_{12}H_{15} . COOCH_3$$

(1) " Su alcuni prodotti di riduzione della Santonina, Santonono ed Isosantonone ". Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte II, p. 123. — " Azione dell'acido cloridrico sui santononi. Acido bis-diidro-santinico ". Gazz. chim. ital. Vol. XXIII, pag. 58.

(2) J. Klein, Archiv. d. Pharmacie 230 Bd. Heft 7-511.

(3) Gazz. chim. ital. Vol. XXIII, p. 60.

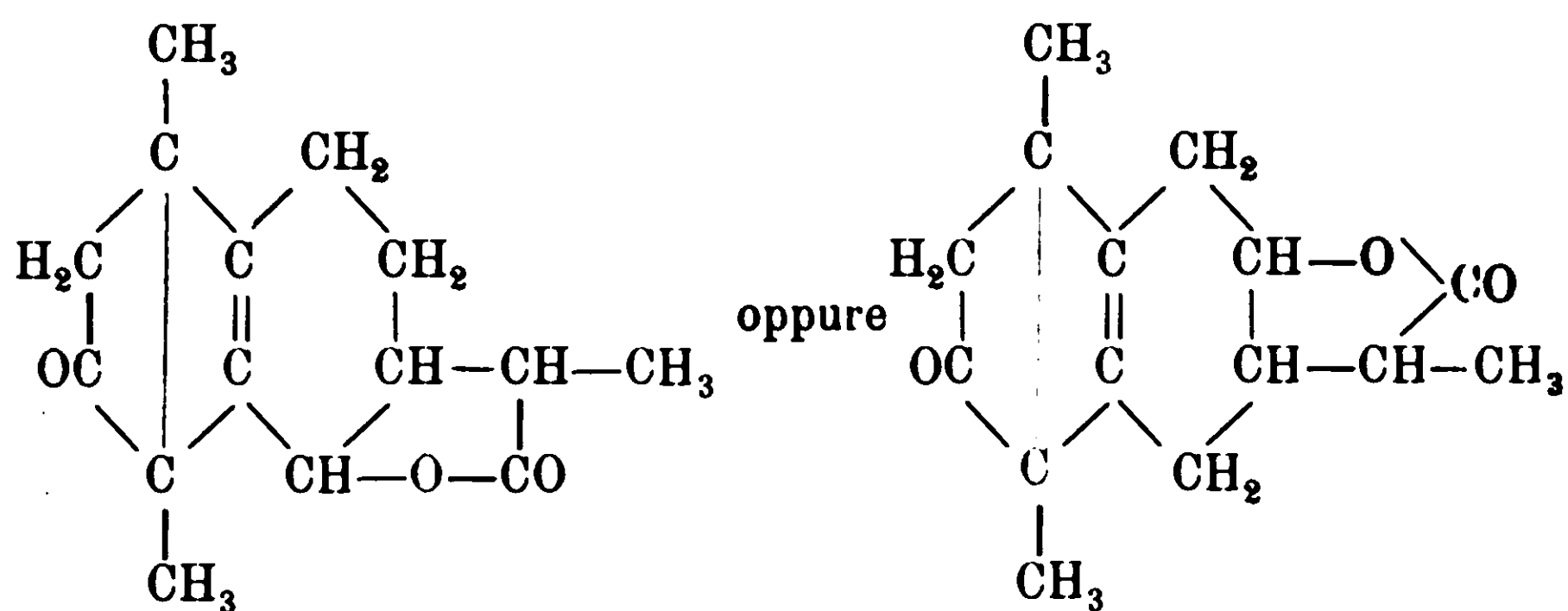
di un acido isomero al santonone

```
                    C———C
                  /  ||    ||  \
HO . CO . C12H15<   ||    ||   >C12H15 . COOH
                  \ CH    HC  /
```

acido bis-diidrosantico

sulla cui grandezza molecolare non può aversi dubbio in seguito ai risultati dello determinazioni crioscopiche da me riportati.

Inoltre, che l'unione delle due molecole sia avvenuta per mezzo dei due atomi di carbonio con funzione cetonica, lo prova il fatto d'aver ottenuto dalla distillazione secca del sale di bario dell'acido, prodotto nella ossidazione del santonone ([1]), ora il dixilile ed ora il difenile secondo che l' azione ossidante fosse più o meno protratta.

Questo fatto, indipendentemente dai risultati indiscutibili, ottenuti dal prof. Cannizzaro dallo studio dell'acido fotosantonico ([2]), e dalle conclusioni dedotte da me e da Gucci dallo studio dei derivati della santonina ([3]), prova ancora una volta che l' ossigeno cetonico della santonina trovasi nell' anello dimetilato del nucleo naftalico e che la formola che rappresenta i fatti sinora noti, sia:

```
        CH3                                          CH3
        |                                            |
        C    CH2                                     C    CH2
      / | \  /  \                                  / | \  /  \
  H2C   |  C     CH2                           H2C   |  C     CH—O\
   |    |  ||    |                    oppure    |    |  ||    |     >CO
  OC    |  C     CH—CH—CH3                     OC    |  C     CH—CH—CH3
      \ | / \  /    |                              \ | / \  /
        C    CH—O—CO                                 C    CH2
        |                                            |
        CH3                                          CH3
```

rammentando ciò che il prof. Cannizzaro avvertì, cioè che rimane ancora da ben determinare la posizione del legame lattonico uel

([1]) “ Sui prodotti di ossidazione degli acidi santononici—Di-p-xilile e D nile „. Gazz. chim. ital. Vol. XXIII, p. 306.

([2]) R. Acc. dei Lincei-Rendiconti, Anno 1892, 2° sem., p. 149.

([3]) P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, “ Sopra alcuni derivati della Santonina „. Gazz. chim. ital. Vol. XXII, parte I, p. 1-55.

l' anello contenente il residuo dell' acido propionico. Ed a questo fine sono rivolti in questo Istituto gli studii, già in corso, sui derivati della santonina.

Roma. Istituto chimico della R. Università. Dicembre 1893.

Sulla Santonina;

di A. ANDREOCCI.

J. Klein nell'ultima sua nota: Ueber das Santonine [1], rinuncia di discutere i miei lavori sulla costituzione di alcuni derivati della santonina [2] e prega il lettore a voler consultare negli Atti della R. Accademia dei Lincei, Roma, la nota di S. Cannizzaro e P. Gucci: Sopra alcuni derivati dell' acido fotosantonico [3] nella quale si potrà accertare, ch'io non mi son data la pena di ricopiare la formola della santonina secondo Cannizzaro, avendo cambiato il tipo dell'attacco della catena lattonica al nucleo.

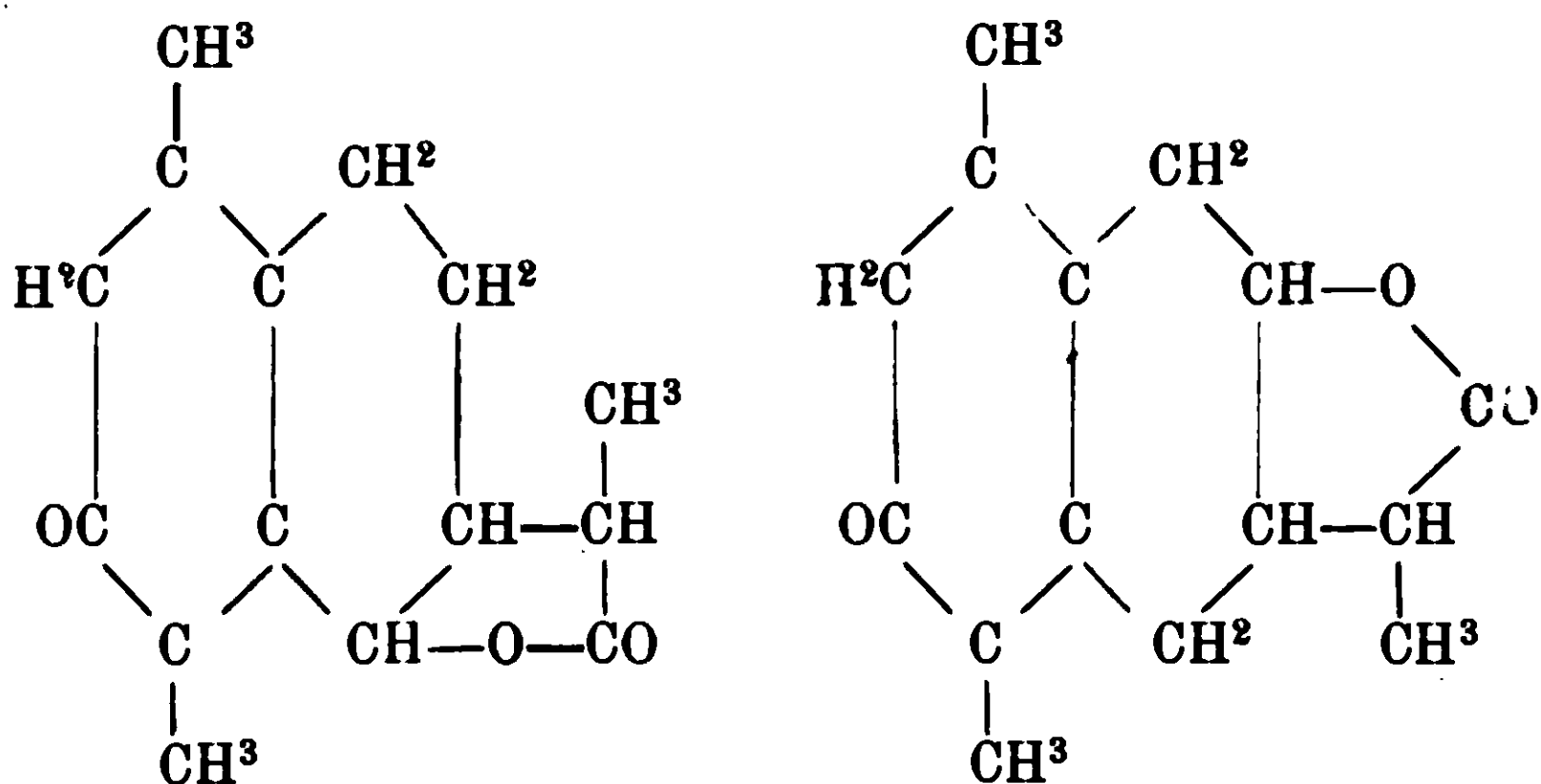
Se il signor J. Klein avesse letto attentamente le varie memorie pubblicate sulla Santonina da questo Istituto chimico non avrebbe ignorato che le esperienze di S. Cannizzaro e G. Carnelutti, quelle di P. Gucci e G. Grassi-Cristaldi, quelle di Cannizzaro e Gucci e le mie ultime dimostrano la formola dei varii acidi santonosi e delle due desmotroposantonine, dimostrano altresì la posizione relativa del CO cetonico e del residuo dell'acido propionico nella santonina da cui derivano gli acidi santonosi e le desmotroposantonine, conducono ad ammettere che il legame lattonico nella santonina è tra il residuo dell' acido propionico e l' anello tetraidrogenato della naftalina; ma non danno alcun argomento, come il prof. Cannizzaro ha avvertito, per decidere se tal legame si faccia col carbonio α o con quello β del nucleo idroftalico.

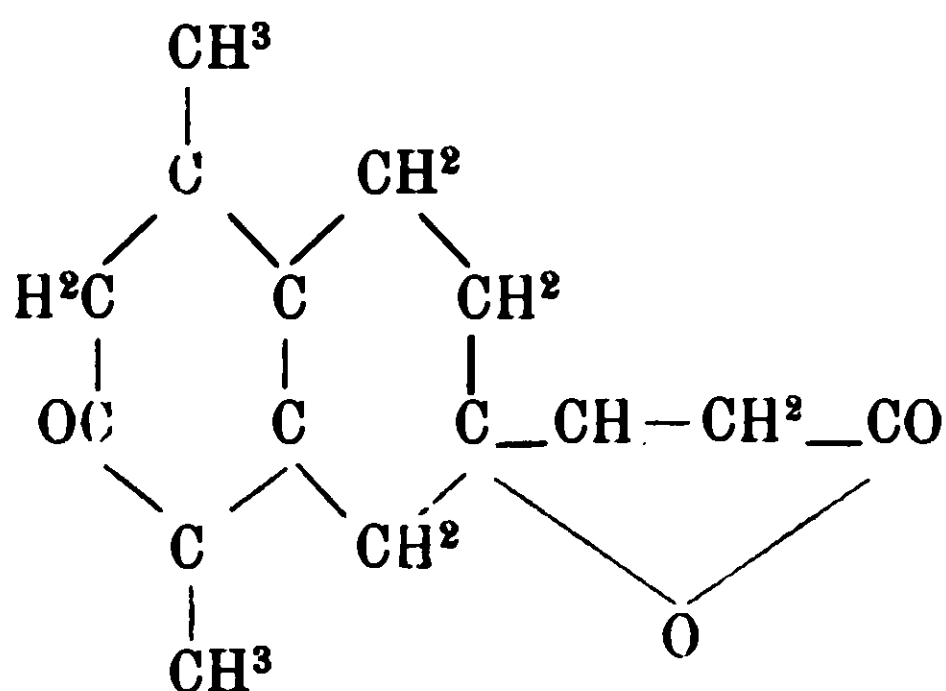
(1) Berl. Ber. 1893, p. 2506.

(2) " Sopra un isomero della Santonina ed un nuovo isomero dell'acido santonoso ". Rend. R. Accademia dei Lincei 1893, 1° sem., p. 494. — " Sopra un altro nuovo isomero della santonina e sopra un altro nuovo isomero dell' acido santonoso ". Rend. R. Acc. Lincei 1893, 2° sem., p. 165.

(3) Rend. Reale Accademia dei Lincei 1892, 2° som., p. 149.

Sinora dunque hanno egual grado di probabilità le due seguenti formole della santonina:

```
        CH3                              CH3
        |                                |
        C       CH2                      C       CH2
      /   \   /     \                  /   \   /     \
  H2C       C        CH2           H2C       C        CH—O
   |        |         |             |        |         |    \
   |        |         |   CH3       |        |         |     CO
   |        |         |    |        |        |         |    /
  OC        C        CH—CH         OC        C        CH—CH
     \    /   \     /    |            \    /   \     /    |
        C       CH—O—CO                  C       CH2      CH3
        |                                |
        CH3                              CH3
```

e non resta del tutto esclusa sebbene abbia pochissima probabilità anche quest'altra:

```
              CH3
              |
              C       CH2
            /   \   /     \
        H2C       C        CH2
         |        |         |
        OC        C         C_CH—CH2_CO
           \    /   \     /   \          /
              C       CH2       \      /
              |                    O
              CH3
```

È perciò indifferente servirsi dell'una o dell'altra quando si vuole esprimere soltanto ciò che sinora è noto.

Il signor Klein, che ha tanta santonina da consumare in distillazioni pirogeniche, potrebbe rivolgere le sue ricerche a trovare trasformazioni blande e graduali che svelino la struttura della parte della molecola della santonina ov' è il legame lattonico, tenendo conto però dei fatti che dimostrano che tal legame è tra il residuo propionico ed uno dei carbonii dell'anello tetraidrogenato della naftalina e non trascurando spiegare il vario potere rotatorio sul piano della luce polarizzata dei varii derivati.

Roma. Istituto Chimico. Dicembre 1893.

Sulle tiouree benziliche;

Risposta di P. SPICA ad H. Salkowski [1].

Una pubblicazione del prof. H. Salkowski, fatta nel fase. 16° dei Resoconti della Società chimica di Berlino [2] pervenuto ieri sera a Padova, e nella quale l'autore pretende confutare alcuni dati ottenuti nel mio laboratorio, mi obbliga a rispondergli facendo un po' di storia.

Paternò e Spica, nel 1875 [3], seguendo il processo di Wöhler e impiegando il cianato e il rodanato potassico coi cloridrati di monobenzilammina e dibenzilammina, ottennero la monobenzilurea di Cannizzaro [4] e di Letts [5], un composto che descrissero come *isodibenzilurea* fusibile a 124-125° e due altri corpi che ritennero come *monobenzilsolfurea* (fusibile a 101°) e *isodibenzilsolfurea* (dibenzilsolfurea asimmetrica) fusibile a 156-157°.

Lo stesso processo fu messo in pratica ulteriormente da P. Clermont [6] per la preparazione della feniltiourea, dal Gebhart [7] per la preparazione di varie tiouree aromatiche e miste, e da altri ancora.

Spica e Carrara [8], nel 1890, in un lavoro sopra alcuni composti tiazolici adottarono lo stesso processo, però nella loro memoria esposero dei dubbi sulla possibilità che i composti dati come tiouree fossero o contenessero dei rodanati di ammine.

Nel maggio 1891 [9], Dixon comunicò alla Società chimica di Londra una memoria in cui dimostrò che il composto fusibile a 101° che si ottiene per azione del rodanato potassico sul cloridrato di monobenzilammina, descritto da Peternò e Spica come benziltiourea, è rodanato di monobenzilammonio, e che scaldato a 150-160° esso si trasforma in vera monobenziltiourea, identica a quella che

(1) Comunicazione fatta al R. Istituto Veneto di Sc. lett. ed arti nell'adunanza del 19 novembre 1893.

(2) Berl. Ber. **26**, 2497.

(3) Gazz. chim., t. V, 388.

(4) Ivi t. I, 41.

(5) Ivi t. II, 120.

(6) Compt. rend. t. **82**, 512.

(7) Berl. Ber. t. **17**, 2094.

(8) Atti del R. Ist. Ven. ser. VII, t. II, 215.

(9) Chem. News fasc del 22 maggio 1891. J. of the Ch. Soc. 1891, 551.

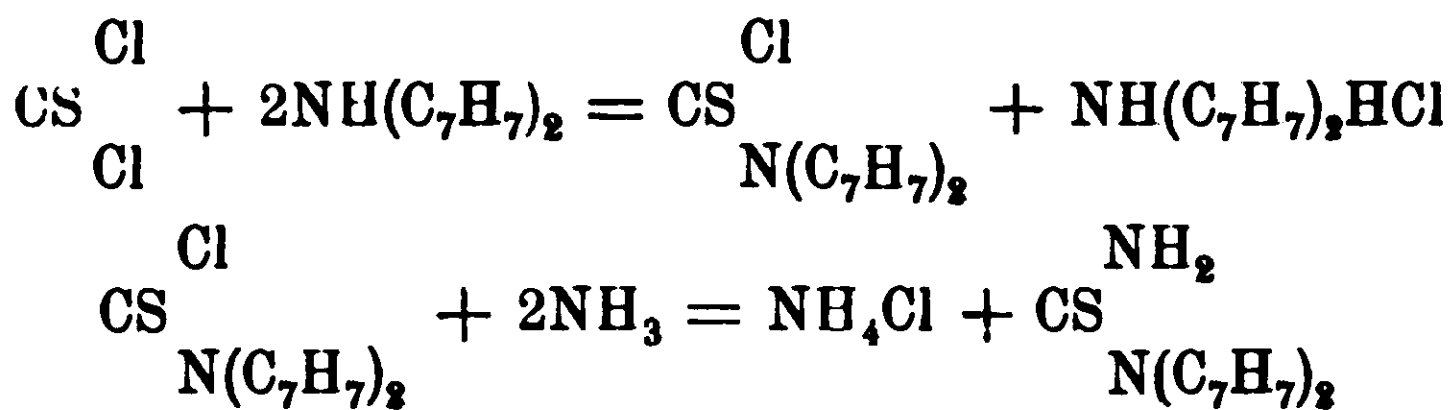
egli ottenne dal benzilsenfol con ammoniaca, e fusibile a 161-162°. Il Dixon trovò pel rodanato di monobenzilammonio il punto di fusione (101-102° non corr.) e gli altri caratteri che Paternò e Spica riscontrarono nella loro monobenziltiourea.

In quella stessa memoria il Dixon, fece rilevare che la *dibenziltiourea simmetrica* fonde a 146-147° (non corr.) e non a 114° come dà Strakosch. La sostanza di Strakosch sarebbe stata probabilmente benzilditiocarbamato di benzilammonio $CS\begin{matrix} NHC_7H_7 \\ SNH_3C_7H_7 \end{matrix}$, fusibile a 118-119°.

Nel settembre dello stesso anno, H. Salkowski [1], in una memoria presentata il 13 agosto alla Redazione dei Resoconti della Società chimica di Berlino pubblicò anch'egli che la dibenziltiourea simmetrica non fonde a 114° ma a 148°, e *adoperando lo stesso processo adottato dal Dixon*, ottenne anch'egli la monobenziltiourea e inoltre la dibenziltiourea asimmetrica affermando che i composti descritti da Paternò e Spica con questi ultimi nomi erano i rodanati delle ammine corrispondenti. Se non che, mentre dalle esperienze di Dixon i caratteri del rodanato di monobenzilammonio risultavano coincidenti a quelli dati da Paternò e Spica per la monobenziltiourea, dai dati di Salkowski risultava che il rodanato di monobenzilammonio fonde a 95° (invece che a 101-102°), che la monobenziltiourea fonde a 164° (invece di 161-162°, Dixon), che il rodanato di dibenzilammonio fonde a 164-165° (e non a 156-157°, punto di fusione trovato da Paternò e Spica per la loro dibenziltiourea asimmetrica), e che finalmente la dibenziltiourea asimmetrica vera fonde a 141°.

Nell'adunanza del 7 agosto 1892 presentai agli Atti dell'Istituto Veneto una memoria del dott. G. Mazzaron [2], il quale nel mio laboratorio e per mio consiglio partendo dal tiofosgene e con sintesi diretta secondo le equazioni :

$$CS\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2NH(C_7H_7)_2 = CS\begin{matrix} Cl \\ N(C_7H_7)_2 \end{matrix} + NH(C_7H_7)_2HCl$$

$$CS\begin{matrix} Cl \\ N(C_7H_7)_2 \end{matrix} + 2NH_3 = NH_4Cl + CS\begin{matrix} NH_2 \\ N(C_7H_7)_2 \end{matrix}$$

(1) Berl. Ber. t. 24, p. 2724.

(2) Atti del R. Ist. Ven. 1892, p. 1441.

ottenne la dibenziltiourea asimmetrica, e ripetendo secondo le indicazioni dei rispettivi autori le esperienze di Salkowski e di Paternò e Spica dimostrò in modo netto:

1° Che realmente la pretesa dibenziltiourea asimmetrica di Paternò e Spica era del rodanato di benzilammonio.

2° Che la dibenziltiourea asimmetrica, sia preparata sinteticamente dal tiofosgene e purissima, sia ottenuta per trasformazione del rodanato di dibenzilammonio, fonde a 134-135° e non a 141° come dava Salkowski.

3° Che il rodanato di dibonzilammonio, sia ottenuto col processo Paternò e Spica (primitivamente da questi dato come dibenziltiourea), sia per la neutralizzazione dell'acido rodanidrico con la dibenzilammina secondo le indicazioni di Salkowski, fonde a 156-157° come trovarono Paternò e Spica, e non a 164-165° come dà Salkowski.

4° Che il rodanato di dibenzilammonio per fusione e ulteriore riscaldamento a 140° durante 5-6 ore *si trasforma parzialmente* nella tiourea corrispondente fusibile a 134-135°.

5° Che la reazione per la quale si origina tiourea dal rodanato amminico, *a 140° è invertibile.*

6° Che nella preparazione del rodanato di dibenzilammonio si formano in piccola quantità goccioline oliose che poi si rapprendono e per trattamento con acqua danno cristalli fusibili a 110°, i quali non sono di dibenziltiourea, come il Salkowski avea detto.

Tutti questi dati che impugnavano varie osservazioni del Salkowski, han messo un po' di malumore in questo chimico, tanto che'egli ritenne necessario difendersi con la pubblicazione ieri sera pervenutami.

Io non mi fermerò molto ad esaminare la pretesa difesa del Salkowski; i chimici che avranno letta la di lui ultima nota e che avranno avuto la pazienza di seguire quanto sopra esposi, potranno giudicare spassionatamente come stanno le cose. Credo però giusto, per evitare ulteriori pubblicazioni, di dover mettere in chiaro quanto segue:

a) Per quanto riguarda la pubblicazione di Paternò e Spica, devo dire che ora, dopo circa 20 anni, io non rammento più se sui prodotti avuti fu provata, o meno, la reazione dei rodanati; probabilmente non fu provata, ma il fatto della sintesi del Wöhler,

la coincidenza dei caratteri della monobenzilurea preparata secondo il nostro modo d'operare con quelli della sostanza omonima di Cannizzaro e Letts, poterono far credere di trattarsi veramente di tiouree anzichè di rodanati.

b) Che con tutta probabilità e per le stesse ragioni, dovranno forse considerarsi come selenocianati benzilammonici quei composti che io descrissi nel principio della mia carriera scientifica come seleniouree benziliche.

c) Che i composti descritti nella memoria di Spica e Carrara come dimetil-dietil-, ecc. tioure sono, probabilissimamente, anche essi dei rodanati. Di ciò fu mosso dubbio già dagli autori stessi nella discussione riguardante il modo d'agire sugli alogenochetoni. Sebbene dopo l'ultima pubblicazione del Salkowski, per la parte che riguarda la dimetil- e la dietiltiourea io tenda ad ammettere che i composti descritti da Spica e Carrara siano dei rodanati, tuttavia non posso nascondere il dubbio che mi resta pel prodotto isoamilico ivi descritto come fusibile a 208-209^0, e che in altra esperienza fatta in questo laboratorio non fu più osservato.

d) Che le prime osservazioni sulle correzioni da farsi ai dati di Strakosch e di Paternò e Spica relative alla dibenziltiourea simmetrica e alla monobenziltiurea partirono dal Dixon, il quale descrisse pure il processo di trasformazione dei rodanati in tiouree pel riscaldamento. Cosicchè fu il *Salkowski che confermò le osservazioni del Dixon pubblicate già quattro mesi prima* e non inversamente come il Salkowski pretende quando scrive: *meiner Angaben . . . . . , als dieselben von A. E. Dixon durchaus bestätigt werden . . . . .*

e) Che le esperienze del dottor Mazzaron furono da me consigliate allo scopo di mettere in chiaro la verità dei fatti, quando si avevano tante disparità tra i risultati di Paternò e Spica, di Dixon e di Salkowski. E si comprende bene come il Mazzaron si sia riferito sempre alle esperienze di Paternò e Spica, perchè uno degli scopi che egli si prefiggeva e che raggiunse pienamente, era quello di dimostrare come nei risultati di Paternò e Spica tanto impugnati dal Salkowski nelle sue memorie, alla fin fine non vi era nulla da modificare per quanto riguardava le osservazioni fatte (relativamente alla solubilità del rodanato di dibenzilammonio nell'etere, si trattò probabilmente d'un errore di stampa).

f) Che il Salkowski in complesso, mentre comincia con combattere il Mazzaron per l'attacco fattogli, poco a poco finisce col dargli ragione, trovando giusto il rimprovero mossogli dal Mazzaron pel fatto di non potersi riguardare come sufficiente una sola determinazione di solfo per decidere della composizione d'una sostanza; riconoscendo bene (quantunque l'avesse creduto superfluo) che egli non aveva punto dato prova sicura per dimostrare che i composti da lui descritti erano rodanato di dibenzilammonio e dibenziltiourea; trovando necessario di giustificare le differenze tra i punti di fusione da lui osservati e quelli degli altri; trovando elegante il metodo di sintesi adottato dal Mazzarou e come quello nel qualo si può avere speranza per riuscire a preparare le tiouree disostituite asimmetriche della serie grassa, tiouree che il Salkowski (eccezion fatta della dimetiltiourea) non perviene ad avere col suo processo; e trovando finalmente che il Mazzaron poteva avere ragione nel fatto della trasformazione delle goccioline oliose, avute preparando il rodanato di dibenzilammonio, in una sostanza fusibile a 110°, anzichè in dibenziltiourea come il Salkowski avea dato.

g) Che il Mazzaron nella sua memoria, oltre ad avere descritto la sintesi della dibenziltiourea asimmetrica, fece rilevare come il meccanismo di trasformazione del rodanato di dibenzilammonio in tiourea non è così semplice come il Salkowski ammise nella sua prima memoria. E che realmente anche questa parte della memoria del Mazzaron non era trovata ingiusta dal Salkowski, si può rilevare dal fatto che anche il Salkowski nella sua ultima nota si avvia in esperienze apposite per dimostrare quali dosi di rodanato a date temperature trovansi trasformate in tiourea.

In conclusione sta dunque il fatto che le considerazioni del Mazzaron relative al Salkowski erano giustificate, ed io tendo a credere che il Salkowski siasi spinto ad un nuovo attacco non tanto pel Mazzaron, quanto per ritornare alla carica su un fatto già accettato col silenzio dagli autori, qual'era la correzione fatta dal Dixon prima che dal Salkowski. Le dichiarazioni di sopra, spero, varranno a calmare il Salkowski, il quale troverà tanto più ragionevole la calma, in quanto che si convincerà dalla presente che il Mazzaron è un mio assistente e che le esperienze da lui intraprese e finora non continuate, principalmente per difetto di tempo e di mezzi, furono da me consigliate.

Del resto, relativamente alle spiegazioni in cui il Salkowski si occupa nell' ultima memoria sul modo di determinare i punti di fusione, mi pare giusto di mettere in evidenza che i composti descritti come puri, in generale, son quelli, che, se fusibili, presentano punti di fusione netti e costanti. Se si riscontrano composti organici che hanno punti di fusione tali da richiedere 4-5° di temp. tra il principio e la fine della fusione (tranne casi eccezionali), io comincio a sospettare molto della loro purezza.

Ora quando il Salkowski dice che i suoi punti di fusione differiscono da quelli degli altri osservatori, e sono ordinariamente un poco più elevati (1), perchè egli dà come vero punto di fusione quello segnato dal termometro non quando la sostanza comincia a fondere ma quando finisce, lascia forte il dubbio che quelle sostanze, delle quali egli dà in tal modo un punto di fusione più elevato, non abbiano avuto la purezza richiesta per farne la descrizione dei caratteri e l'analisi.

Con questa mia pubblicazione credo di aver messo gli autori dei Trattati di chimica in grado da correggere, se giusto, quei dati che vorranno, relativamente alle cose di sopra esposte Sarebbe però desiderabile ed utile che anche il Salkowski facesse altrettanto per correggere tutto quello che egli ha pubblicato di erroneo relativamente almeno ai punti di fusione determinati coi criteri che gli sono particolari e con sostanze, che, fondendo tra più gradi, non possono dare garanzia di purezza.

Padova. Laboratorio di chimica farmaceutica e tossicologia della R. Università, novembre 1893.

(1) Vegganasi sopra le differenze fra i punti di fusione dati dal Salkowski e quelli di altri. Nell' ultima memoria che il Salkowski pubblica nei Berichte dà già come punto di fusione della dibenziltiourea asimmetrica 139 140° invece di 141°, quanto prima aveva trovato. Anche in questo comincia a cedere terreno alle osservazioni del Mazzaron.

Analisi dei gaz combustibili naturali di Torre e Salsomaggiore;

di D. GIBERTINI e A. PICCININI.

(*Giunta il 17 settembre 1893*).

Come è noto in molti luoghi del basso Appennino e specialmente nel Parmigiano e nel Piacentino, si riscontrano sorgenti di acque salse, commiste soventi con quantità più o meno grandi di petrolio. Molto spesso dalle stesse sorgenti, ovvero da crepacci del terreno escono correnti di gas infiammabile, talvolta continue, tal altre intermittenti, che raggiungono in alcuni luoghi considerevole potenza, sicchè possono anche esser utilizzate industrialmente. Abbiamo già per parecchie volte avuto occasione di analizzare campioni di questi gas naturali, come ad esempio, del gaz combustibile che sgorga dalla terra in notevole quantità nelle vicinanze di Corniglio; di quello pure combustibile raccolto in due diversi punti della galleria del Borgallo, sulla linea in costruzione Parma-Spezia ed esaminato per conto dell'impresa Piatti; di un'atmosfera asfissiante che invadeva la stessa galleria e che analizzammo per ordine del Ministero dei Lavori Pubblici, lavorando in tal genere di analisi, poco comune, abbiamo acquistato la convinzione che non sarà per essere affatto inutile a chi voglia occuparsi di tale argomento l'esposizione che stiamo per fare di due di esse.

Noi non intendiamo con questo di presentare una qualche modificazione ai metodi già conosciuti, e tanto meno un processo analitico nuovo, ma il nostro scopo si è quello soltanto di far risaltare la semplicità e la speditezza del metodo da noi impiegato, che è una combinazione dei metodi di analisi gassometrica per assorbimento, col metodo endiometrico dal Bunsen esposto nella sua opera classica (1). Alla serie dei saggi analitici quantitativi, facciamo precedere in ogni analisi, alcuni saggi qualitativi e la determinazione di densità.

I. Analisi del gas di Torre.

La prima delle due analisi che presentiamo fu eseguita in un campione di gas da noi raccolto nelle salse di Torre, frazione del

(1) Bunsen, " Meth. gazometr. ". Trad. par Th. Scheneider, 1858.

comune di Traversetolo nella provincia di Parma. Le sorgenti di gas si trovano su di una piccola collinetta a 250 metri circa sul livello del mare e sono costituite da piccoli crateri imbutiformi, ripieni di melma cinerina più o meno densa, che continuamente trovasi in agitazione per causa del passaggio del gas. La temperatura di questa melma non sorpassa quella dell' atmosfera circostante; l'acqua che la costituisce è leggermente alcalina, ha odoro di nafta, ed è cosparsa alla superficie di goccie dello stesso olio minerale.

Il gas che si svolge in grande quantità dai crateri, è inodoro, incoloro, infiammabile. Acceso brucia con fiamma giallastra, debolmente luminosa; lo raccogliemmo in un piccolo cratere immergendo nella melma un imbuto capovolto, riunito con una serie di tubi di vetro fusibile, presentanti a ciascuno dei loro estremi affilati una strozzatura, ondo poterli facilmente chiudere col dardo del cannello; l'estremo dell'ultimo tubo, portava un pezzo di tubo di gomma elastica pescante in un vaso pieno d'acqua. Il gas, costretto a passare per questa serie di tubi collettori, gorgogliava nell'acqua del vaso, formando bolle che già si accendevano, cinque minuti dopo il collocamento dell'apparecchio. Prolungammo il passaggio del gas per una mezz'ora, poi, tolta la comunicazione coll'imbuto per mezzo di una pinza di Mohr saldammo le strozzature col cannello, mantenendo aperto ed immerso nell' acqua il tubo terminale di cautchouc, onde evitare lo scoppio dei tubi nei punti in cui il vetro era rammollito [1].

Il gas in tal modo raccolto venne trasportato al laboratorio e sottoposto ai saggi analitici.

Determinazione della densità.

Fra i metodi ideati per determinare la densità dei gas, due ve ne sono di facile applicazione; il primo è fondato sulla pesata diretta di un volume conosciuto di gas, perfettamente secco, in un palloncino di forma e dimensioni appropriate; il secondo è basato

[1] Citiamo questi particolari, giacchè questa disposizione, a noi insegnata dalla pratica, ci sembra assai più comoda e sicura degli altri mezzi consigliati dagli autori, per impedire lo scoppio del vetro fuso, e che consistono in un preventivo riscaldamento o raffreddamento dei tubi.

sulla comparazione della velocità d'efflusso del gaz e dell'aria da un foro capillare praticato in lamina di spessore trascurabile Numerose modificazioni furono apportate ad ambidue questi metodi, specialmente collo scopo di renderli spediti ed applicabili alle ricerche di indole tecnica. Così il metodo per pesata venne reso assai pratico da Friedrich Lux, coll'invenzione della bilancia pesa-gaz (1). È quasi inutile aggiungere qui che tale modificazione del metodo Bunsen è vantaggiosa solo nelle ricerche industriali, giacchè esige il consumo di un volume non indifferente di gaz, laddove il metodo Bunsen dà risultati abbastanza esatti anche con un volume di gas di 40 cc.

N. H. Schilling (2) modificò il secondo metodo, sostituendo il mercurio che serve da liquido separatore con acqua ed abolendo il galleggiante indicatore. Tale modificazione è comodissima per gli scopi tecnici, ma non scevra di inconvenienti derivanti dalla solubilità dei gas nell'acqua e dalla variabilità del quantitativo di vapor acqueo contenuto nello spazio occupato dal gaz in esame.

Noi determinammo la densità del gas di Torre col metodo per pesata del Bunsen; tra le diverse determinazioni eseguite ne esponiamo una fatta con un palloncino della capacità cc. 50 circa, allo scopo di dimostrare come si possano avere risultati abbastanza prossimi al vero anche con piccolo volume di gaz.

Il gaz, dopo essere stato travasato dai tubi in un piccolo gassometro Bunsen (3) venne da questo fatto passare nel palloncino (4). Tanto il palloncino quanto il tubo capillare adduttore erano al principio dell'operazione riempiti esattamente di mercurio secco. Inoltre all'interno del palloncino trovavasi un pezzetto di cloruro di calcio fuso destinato a mantenerne l'interno perfettamente scevro di umidità.

I dati ricavati dalle letture fatte sono i seguenti:

Indicazioni		Valori
Volume del gas . . .	cc.	47,6180
Pressione	m.	0,72280
Temperatura		$15^0,5$

(1) Friedrich Lux, " Die Gaswage-Ludwigshafen am Rhein „ 1887.

(2) N. H. Schilling, " Hondb. der Steinkohlengasbeleuchtung „, 3 Auft. 100.

(3) Bunsen, loco citato, pag. 22.

(4) „ „ „ pag. 127.

Da tali valori si calcola il volume a 0° e m. 0,760 di pressione; esso risulta :

$$= \text{cc. } 42,856$$

Si determinò quindi il peso del palloncino pieno di gas, ponendolo chiuso col suo tappo, nella bilancia e pesandolo quando ne ebbe acquistata la temperatura. Si sostituì dipoi il gas con aria pura e secca e si ripesò il pallone. Si ebbero i seguenti dati :

Indicazioni		Valori
Peso del pallone col gaz . . .	gr.	34,9580
Temperatura della bilancia . .		13°,0
Pressione	m.	0,75925
Peso del pallone pieno d'aria .	gr.	34,9810

Il peso P del volume di gaz misurato precedentemente (cc. 42,856) è quindi dato dall'espressione [1],

$$P = 34,9850 + \frac{47,6180 \times 0,75925}{773 \times 0,76 \ (1 + 0,00366 \times 13)} - 34,9810$$

da cui si ha :

$$P = 0,0557 \ .$$

Il peso specificico Ps del gas (essendo cc. 773 di aria = 1 gr., a 0° e 760 mm. di pressione) si ha eseguendo il calcolo indicato dalla formola

$$Ps = \frac{0,0557}{42,856} \times 773$$

la qnale dà

$$Ps = 0,6439.$$

Saggi qualitativi.

Prima di procedere all' analisi quantitativa, facemmo qualche saggio quantitativo onde ricercare alcuni di quei gaz che possono

[1] Bunsen, loco cit., pag. 130.

trovarsi nelle emanazioni gassose naturali. Escludemmo però a priori la presenza dei gaz acidi, bromidrico, jodidrico, cloridrico, fluosilicico, cloroborico, fluocloroborico e solforoso, perchè il gaz non fuma all'aria, perchè la sua fiamma non presenta colorazione alcuna caratteristica all'infuori di quella gialla del sodio e perchè l'acqua in cui esso gorgoglia, ha reazione leggermente alcalina.

Ricercammo l'idrogeno fosforato, arseniato ed antimoniato agitando un saggio di gaz con una soluzione di nitrato di argento. Non ottenemmo alcun segno della presenza dei composti gassosi suddetti; questo fatto confermò le nostre previsioni in proposito, giacchè il gas brucia senza produrre la minima quantità di fumo.

Agitando un altro saggio di gaz con una soluzione di acetato di piombo escludemmo pure l'idrogeno solforato. Trascurammo la ricerca qualitativa degli altri gaz, poichè la loro presenza od assenza si stabilisce facilmente col metodo di analisi quantitativa da noi impiegato.

Analisi quantitativa.

Come già abbiamo detto, il metodo di analisi quantitativa da noi adottato nelle nostre analisi consiste nell'impiego successivo di reattivi assorbenti appropriati e nell'applicazione del metodo analitico per combustione al residuo rimasto inassorbito.

1. *Determinazione quantitativa coi reattivi assorbenti.*

In primo luogo introduciamo un conveniente volume di gaz in una campanella graduata previamente riempita di mercurio secco; secchiamo il gaz con una pallottola di acido fosforico e ne determiniamo il volume. Lo sottoponiamo allora all'azione della potassa caustica solida ed umida; eliminiamo così l'anidride carbonica, di cui determiniamo la quantità, valutando, dopo nuova dissociazione con acido fosforico, il volume residuo del gaz.

Eliminiamo quindi la totalità degli idrocarburi delle formole $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-6}$, con una pallottola di carbone imbevuta di acido solforico fumante di tale concentrazione che a 0° abbandonava cristalli di acido pirosolforico. Abbiamo notato che tale assorbimento si produce lentamente, sicchè riesce necessario

rinnovare il reattivo parecchie volte. Quando l'assorbimento è terminato, togliamo i vapori di acido solforico e l'anidride solforosa con una pallottola di potassa caustica, dissecchiamo con acido fosforico e leggiamo il volume del gas inassorbito.

Trattando questo residuo con una pallottola di cartapesta imbevuta di una soluzione alcalina di pirogallolo, determiniamo l'assorbimento dell'ossigeno e misuriamo il residuo dopo disseccazione completa.

Procediamo per ultimo all'assorbimento dell' ossido di carbonio, per mezzo di una pallottola di cartapesta imbevuta di una soluzione recente di cloruro rameoso ammoniacale. Eliminiamo quindi i vapori ammoniacali con una pallottola pure di cartapesta, imbevuta di acido solforico diluito, dissecchiamo il gaz e ne determiniamo il volume.

Quest' ultimo residuo gassoso, non assorbito da alcun reattivo, può contenere ancora idrogeno, azoto e metano; esso costituisce la parte che deve esser cristallizzata per combustione.

Le esperienze di assorbimento eseguite sul gas di Torre diedero i valori raccolti nella seguente tabella :

Indicazioni	Volumi	Pressioni	Temperat.	Volumi ridotti a 0° e 1 m. di pressione
Volume iniziale	39,50	0,6333	6°,0	24,48
Dopo assorb. con potassa caustica	38,40	0,6206	4 ,5	23,44
» » con acido pirosolforico	38,40	0,6202	4 ,5	23,49
» » con pirogallol . . .	38,20	0,6176	4 ,5	23,21
» » con cloruro rameoso.	38,45	0,6140	5 ,0	23,18

(*Osservazione*. — A tutti i volumi è stata addizionatata la correzione del menisco pari a 0,1. Tutte le misurazioni si riferiscono al gas secco e vengono quindi trascurate le correzioni relative alla tensione del vapor acqueo. I volumi sono tutti ridotti, in questi calcoli e nei seguenti a 0° e ad 1 metro di pressione).

Dai valori suesposti si deduce cho il volume di gaz impiegato, vale a dire cc. 24,48 è composto di:

Anidride carbonica. . .	1,04
Idrocarburi non saturi. .	0,01
Ossigeno	0,22
Ossido di carbonio . . .	0,03
Residuo inassorbito. . .	23,18
Totale	24,48

Riportando a 100 parti di gaz i risultati soprascritti si ottiene:

Anidride carbonica. . .	4,25
Idrocarburi non saturi .	0.04
Ossigeno	0,90
Ossido di carbonio . . .	0,12
Residuo inassorbito . .	94,69
Totale	100,00

2. *Analisi per combustione del residuo inassorbito.*

Numerose sono le modificazioni escogitate allo scopo di render vieppiù pratica e semplice l'analisi endiometrica. Esse però si riferiscono più che al metodo, dovuto al Bunsen, agli apparecchi indispensabili per l'analisi; gli endiometri di uso non sempre facile e comodo, son sostituiti da burette gassometriche; il mercurio vien sostituito dall'acqua. La combustione dei gas non si fa che raramente per esplosione, più spesso per lenta combustione per mezzo del platino o del palladio più o meno divisi e debolmente riscaldati in appropriati apparecchi ([1]). La p oprietà che hanno questi metalli di effettuare la combustione di diversi gaz coll'ossigeno ad una temperatura alquanto inferiore a quella dell'accensione della miscela gassosa, ma tanto più elevata quanto più alto è il punto stesso di accensione, permette di effettuare una combustione fra-

([1]) Quauto riguarda la descrizione di questi apparecchi ed il loro maneggio si può trovare nel trattato di Cl. Winkler, " Teohn. Gasanalyse ", 2ª Aufl. 1892.

zionata di una miscela gassosa e di separare l'idrogeno, l' ossido di carbonio, l' etilene ed i vapori di benzolo dal metano che non si combina coll'ossigeno che a temperatura elevata.

L'applicazione di queste proprietà all'analisi gassometrica venne fatta da W. Henry per mezzo del platino spugnoso scaldato a 177° [1], da H. Bunte [2] col palladio in filo, da W. Hempel [3] col palladio spugnoso, da Cl. Winkler [4] coll'amianto al palladio.

La combustione del metano in presenza di un eccesso di aria può poi effettuarsi per mezzo del platino incandescente; generalmente tale incandescenza è prodotta per mezzo dell'elettricità; su questo principio è basato il Grisonmetro di J. Coquillion [5] e l'apparato pel dosamento del metano di Cl. Winkler [6]. H. Drehschmidt [7] giunse poi ad eliminare completamente la necessità dell'impiego dell'elettricità nell'analisi gassometrica, facendo passare il gaz da analizzare, contenente il metano commisto ad ossigeno per un tubo capillare di platino riscaldato all'esterno con un becco a gaz che ne porta la temperatura al rosso chiaro. In tali condizioni la combustione del metano si effettua completamente e senza esplosione.

Citeremo per ultimo il metodo di analisi per combustione coll' ossido di rame e pesata di R. Fresenius [7], che esige un certo volume di gas, ma che ha il vantaggio di permettere di riconoscere anche piccole quantità di gas combustibile disperse in grande massa di gaz inerte, giacchè il volume di gaz che si può far passare per l'apparecchio è per così dire illimitato.

Noi abbiamo eseguito le nostre analisi col metodo eudiometrico del Bunsen, sia perchè possiamo disporre di un eccellente e provato materiale per tal genere di esperimenti, sia perchè quel metodo permette di effettuare tutte le ricerche con poccolissimo volume di gaz.

(1) W. Henry, Ann. of Philosophy 25, 428.

(2) H. Bunte, Ber. der deutsch. chem. Ges. XI, 1123.

(3) W. Hempel, Ber. der deutsch. chem. Ges. XII, 1006.

(4) Cl. Winkler, Ant. zur chem. " Unters. der Industrie Gase ", 2ª Abth. 257 e " Techn. Gasanalyse ", 2ª Aufl. 144.

(5) J. Coquillion, " Description et usage des eudiom. a fil de platin " 1881.

(6) Cl. Winkler, Zeitschr. für analyt. Chemie 1889, 286.

(7) H. Drehschmidt, Ber. der chem. Ges. XXI, 3245.

Riempito colle regole volute (1) un eudiometro di cui si è costruita la tavola di correzione per rendere comparabili i volumi letti nelle diverse parti dello strumento (2) e di cui si conosce l'errore del menisco (3), vi introduciamo una piccola quantità del gas sul quale i reattivi assorbenti non hanno più azione. Quando il gas è saturo di umidità, (proveniente dall' acqua di cui fu previamente bagnato l' interno dell' eudiometro) leggiamo il volume unitamente alla temperatura e pressione. Aggiungiamo quindi, in primo luogo aria pura, onde impedire la formazione di acido nitrico a spese dell'azoto del gaz (4), e dipoi ossigeno puro ottenuto per elettrolisi, onde esser ben certi della presenza di un eccesso di questo gaz. Ciò fatto procediamo alla combustione, che generalmente non ha luogo se non dopo l'aggiunta di gaz tonante prodotto per elettrolisi, coll'apparecchio assai comodo del Bunsen (5).

Determinata la contrazione dovuta alla formazione dell' acqua, quando il gaz ha raggiunto la temperatura dell' ambiente, (della qual cosa si è certi dopo tre ore) eliminiamo l'anidride carbonica. Il volume del metano è uguale al volume dell' anidride carbonica prodotta; esso è uguale pure al terzo della diminuzione totale prodotta dalla contrazione e dall'assorbimento dell'anidride carbonica, quando nella miscela vi è soltanto metano. Nel caso in cui la diminuzione totale superi il triplo del volume del metano, cioè dell'anidride carbonica prodotta, l' eccesso dovrà attribuirsi ad idrogeno.

Il residuo rimasto dopo l' assorbimento dell' anidride carbonica, contiene l'ossigeno che non ha servito alla combustione, più l'azoto dell' aria aggiunta primitivamente, più l' azoto del gaz in esame. Aggiungendo un eccesso di idrogeno, bruciando la miscela o misurando la contrazione, si deduce facilmente, il volume dell'ossigeno. Sottraendo questo dal volume totale del residuo, si ha il volume dell'azoto totale; sottraendo da questo il volume dell'azoto aggiunto coll'aria, rimarrà come resto quello appartenente al gaz.

Eseguendo queste operazioni sul residuo lasciato dai reattivi

(1) Bunsen loco citato, pag. 38.
(2) " " " " 32.
(3) " " " " 36.
(4) " " " " 66.
(5) " " " " 68.

assorbenti nel gas di Torre, si ottengono i valori segnati nella tavola seguente:

Indicazioni	Volumi	Pressioni	Temperat.	Volumi corretti a 0° e 1 m. di pr.
Volume iniziale	14,90	0,3943	6°,0	5,93
Dopo aggiunta d'aria	131,70	0,5220	6 ,0	66,77
„ „ d'idrogeno . .	173,20	0,5540	7 ,5	92,51
„ combustione.	152,20	0,5494	6 ,5	81,02
„ assorbimento di CO_2 . .	144,20	0,5375	6 ,0	75,26
„ aggiunta di idrogeno. .	225,92	0.6180	6 ,0	136,52
„ combustione.	115,90	0,4943	6 ,4	55,54

(*Osservazione.* — A tutti i volumi deve esser aggiunta la correzione 0,8 pel menisco, e dalle pressioni debbono esser detratti i coefficienti di tensione del vapor acqueo corrispondenti alle temperature delle osservazioni).

Dai valori esposti nella tavola precedente, esprimenti i volumi corretti a 0° ed 1 metro di pressione osservati nelle successive fasi dell'analisi endiometrica, si deducono i seguenti dati:

Volume impiegato di gas inassorbito	5,95	
„ dell'aria aggiunta	60,82	
quindi azoto	48,07	
„ ossigeno	12,75	
Volume dell'ossigeno puro aggiunto	25,74	
„ „ „ totale	38.49	
„ totale prima della combustione . . .	92,51	
„ „ dopo „ „ . . .	81,02	
Contrazione	11,49	
Volume rimasto dopo assorbimento di CO_2 . .	75,26	
quindi, anidride carbonica (81,02—75,26) . .	5,76	= metano
Contrazione calcolata per 5,76 di CH_4 . . .	11,52	
„ osservata	11,49	
quindi idrogeno	0	

Determinazione dell'azoto.

Volume iniziale	75,26
Idrogeno aggiunto	61,26
Volume totale prima della combustione . . .	136,52
„ „ dopo „ „ . . .	55,54
Contrazione	80,98
Ossigeno corrispondente	26,99
Azoto totale contenuto nel saggio (75,26—26,99)	48,27
„ aggiunto coll'aria	48,07
quindi azoto del gaz.	0,20 = azoto

La composizione dei 5,95 volumi di gaz inassorbibile sottoposto ad esame è adunque la seguente:

Metano	5,76
Azoto	0,20
Totale	5,96

Per conseguenza i 94,69 volumi di residuo inassorbito che trovansi in 100 di gas naturali sono una miscela di

Metano	91,49
Azoto	3,20

e la composizione di 100 volumi di gaz di Torre è adunque la seguente :

Anidride carbonica	4,25
Idrocarburi non saturi . . .	0,05
Ossigeno	0,90
Ossido di carbonio	0,12
Metano	91,49
Totate	100,00

Nota sul peso specifico del gas di Torre.

La densità, rispetto all' aria, del gas di Torre fu trovata, col metodo per pesata ed operando su cc. 42 circa di gaz (vedi sopra),

= 0,6439

Ora ricordando di nuovo ciò che abbiamo tacitamente ammesso anche nell' esposizione del processo seguito per determinare tale densità, vale a dire che nelle ricerche che non esigono assoluta esattezza, si può considerare come sufficientemente esatta per la nostra latitudine geografica la relazione

1 gr. d'aria = cc. 773 a 0^0 e m. 0,760 di pressione ,

ci accingiamo a dimostrare che il valore da noi conseguito per via sperimentale, coincide quasi con quello dato dal calcolo. Infatti, da ciò che abbiamo premesso, consegue che il valore del peso di 773 cc. di un gaz qualsiasi esprime pure il valore della densità del gaz stesso rispetto all' aria; sicchè calcolando il peso di una miscela composta come il gas di Torre e del volume di 773 cc. si avrà direttamente il suo peso specifico. Abbiamo eseguito questo calcolo e qui ne esponiamo i risultati :

Composizione di 773 cc. del gaz di Torre (in condizioni normali)			Peso corrispondente
Metano	707,21	. . . .	0,5061
Azoto	24,74	. . . . . .	0,0311
Ossigeno	6,96	. . . .	0,0100
Anidride carbonica	32,85	. . . .	0,0646
Ossido di carbonio	0,93	. . . .	0,0011
Idrocarburi non saturi	0,31	(calcolati in C_2H_4)	0,0003
Totale	773,00	gr.	0,6132

quindi

peso specifico trovato	calcolato
0,6439	0,6132

errore + 9,307

II. Analisi del gaz combustibile di Salsomaggiore.

Il campione che ha servito per l' analisi fu preso da un gassometro che serve a raccogliere il gas naturale, il quale viene poi utilizzato sì per l'illuminazione che per il riscaldamento.

La raccolta del gas fu effettuata, per ragion di comodità, in pie-

cole boccette della capacità di 250 cc. che riempite di gas per spostamento d'acqua, venivano chiuse con un turacciolo di sughero ricoperto da una membrana di cautchouc e sigillate con ceralacca; ciò fatto, per prevenire il pericolo di qualsiasi fuga di gas, si capovolgevano le boccette in piccoli vasi ripieni d'acqua, fissandole con un turacciolo annulare. Per far uscire il gaz da queste boccette, si sostituisce, sotto il mercurio, il tappo di sughero con uno di cautchouc portante due tubi capillari di cui uno serve per l'introduzione del mercurio, l'altro per l'uscita del gaz. Con tale disposizione le boccette si trovano trasformate in piccoli gassometri a mercurio, dai quali si può far passare il gas comodamente in qualsiasi apparecchio.

I risultati delle ricerche eseguite sul gas di Salsomaggiore sono le seguenti :

Determinazione della densità.

1. *Col metodo per pesata.*

Dati pel calcolo del volume.

Indicazioni		Valori
Volume del gaz	gr.	46,73
Pressione	m.	0,72020
Temperatura		9°,0

Da questi valori si deduce il volume a 0° e m. 0,760 di pressione

cc. 42,870.

Dati pel calcolo del peso di cc. 42,870 di gas.

Indicazioni		Valori
Peso del pallone col gas . . .	gr.	28,7300
Temperatura della bilancia . .		6°,0
Pressione	m.	0,75270
Peso del pallone pieno d'aria .	gr.	28,7494

Il suo peso calcolato dai valori precedenti risulta = gr. 0,0343. Si ha quindi

$$\text{peso specifico} = \frac{0,0343}{42,87} 773 = 0,6184 .$$

2. *Determinazione col metodo della velocità d'effusso.*

Come è noto, il rapporto tra i pesi specifici di due gas è sensibilmente eguale al rapporto che corre tra i quadrati dei tempi esprimenti le rispettive loro velocità d'efflusso per un foro capillare, praticato in una lamina di spessore piccolissimo. Chiamando ς ed ς_1 i pesi specifici di due gaz t e t_1 le durate d'efflusso, si può quindi porre

$$\frac{\varsigma_1}{\varsigma} = \frac{t_1^2}{t^2} .$$

Eguagliando ς ossia il peso specifico di uno dei gas all'unità, la relazioue precedente si trasforma nella seguente:

$$\varsigma_1 = \frac{t_1^2}{t^2}$$

la quale permette di dedurre la densità di un gas rispetto all'aria, quando con t si rappresenti la velocità di efflusso dell'aria stessa e con t_1 quella del gas, misurate nelle stesse condizioni.

Non descriviamo qui l'apparecchio che serve per tali determinazioni, giacchè tutti i trattati di fisica ne parlano. Accenneremo solo ad una disposizione da noi presa per render comoda la misura dei tempi.

Il tempo nelle nostre esperienze è misurato per mezzo di un pendolo a secondi, costruito con un sottile filo d'acciaio teso con una massa pesante. Tale pendolo è disposto dinanzi all'apparecchio ad efflusso, in modo che il filo d'acciaio cada nel piano verticale passante per l'asse ottico del connocchiale d'osservazione; all'altezza dello stesso asse ottico è attaccato sul filo d'acciaio un dischetto di cartoncino bianco.

Questa disposizione permette all'osservatore di vedere contemporaneamente il pendolo e l'apparecchio, e di apprezzare quindi con precisione la durata dell'efflusso.

Dagli esperimenti fatti sul gas di Salsomaggiore si ebbero i seguenti risultati:

Velocità	media	d'efflusso	d'aria	321,5
"	"	"	del gas	248,0

Quindi

$$\text{peso specifico} = \frac{248^2}{321,5^2} = 0,5950 \ (^1) .$$

Saggi qualitativi.

Furono eseguiti nel modo identico a quello seguito pel gas di Torre e diedero gli stessi risultati.

Analisi quantitativa.

Esperienze d' assorbimento.

Indicazioni	Volumi	Pressioni	Temperat.	Volume ridotti a 0° e 1 m. di press.
Volume iniziale	81,3	0,6493	6°,0	51,71
Dopo ass. con potassa caustica .	79,5	0,6411	4 ,5	50,39
„ „ con acido pirosolforioo.	79,8	0,6382	4 ,5	50,16
„ „ con pirogallol in sol. alc.	79,6	0,6346	4 ,5	49,75
„ „ con cloruro rameoso .	79,3	0,6358	5 ,0	49,57

(*Osservazione.* — Ad ogni volume deve addizionarsi 0,1 correzione del menisco, prima di procedere ai calcoli per la correzione dei volumi.— Sono invece da trascurarsi le correzioni per la tensione del vapor acqueo essendosi eseguite le misurazioni sul gas perfettamente secco).

Dai valori sopra esposti si deduce che la composizione di 100 volumi di gas naturale è la seguente:

Anidride carbonica . . .	2,55
Idrocarburi non saturi. .	0,44
Ossigeno	0,79
Ossido di carbonio . . .	0,34
Residuo non assorbito. .	95,88
Totale	100,00

(¹) Veggasi più avanti il valore calcolato.

2. *Esperienze di combustione sul residuo inassorbito.*

Indicazioni	Volumi	Pressioni	Temperat.	Vol. ridotti a 0° e 1 m. di pressione
Volume iniziale	58,00	0.14430	6°,0	7,89
Dopo aggiunta d'aria	243,96	0,3380	6 ,0	79,27
„ „ d'ossigeno .	312,81	0,3674	7 ,5	109,77
„ combustione	268,00	0,3681	6 ,5	94,74
„ assorbimento di CO_2 . .	261,70	0,3478	6 ,0	87,27
„ aggiunta di idrogeno . .	364,93	0,4610	6 ,0	162,47
„ combustione	237,70	0,3123	6 ,4	71,10

(*Osservazione.* — A tutti i volumi deve esser aggiunto 0,8, correzione del menisco e dalle pressioni debbono esser detratti i valori della tensione di vapore acqueo corrispondente alle temperature osservate).

Dalla precedente tavola si deducono i seguenti dati relativi alla composizione del gas in esame :

Volume impiegato di gas inassorbito	7,89	
„ dell'aria aggiunta.	71,38	
quindi azoto	56,42	
„ ossigeno	11,96	
Volume dell'ossigeno puro aggiunto	30,50	
„ „ „ totale	45,46	
„ totale prima della combustione . . .	109,77	
„ „ dopo	94,74	
Contrazione	15,03	
Volume rimasto dopo l'assorbimento di CO_2 .	87,27	
quindi anidride carbonica (94,74—87,27). . .	7,47	= metano
Contrazione calcolata per 7,47 di CH_4 . . .	14,94	
„ osservata	15,03	
quindi idrogeno [1]	0	

[1] La differenza tra la contrazione calcolata e la trovata è 0,09, essa è quindi ampiamente compresa entro i limiti dell'errore d'osservazione.

Determinazione dell'azoto.

Volume iniziale	87,27
Idrogeno aggiunto	75,20
Volume totale prima della combustione . . .	162,47
" " dopo " " . . .	71,10
Contrazione.	91,37
Ossigeno corrispondente	30,45
Azoto totale contenuto nel saggio (87,27—30,45)	56,82
" aggiunto coll'aria	56,42
" appartenente al gaz	0,40 = azoto.

Dall' analisi risulta adunque che i 7,89 volumi di residuo sono composti di :

Metano	7,47
Azoto	0,40
totale	7,87
errore	0,02

Per conseguenza i 95,88 volumi di residuo inassorbito che trovansi in 100 volumi del gas in esame, sono una miscela di

Metano	90,78
Azoto	4,96
totale	95,74
errore	0,14

e la composizione di 100 volumi di gas di Salsomaggiore è la seguente :

Anidride carbonica . . .	2,95
Idrocarburi non saturi . .	0,44
Ossigeno.	0,79
Ossido di carbonio . . .	0,34
Azoto.	4,96
Metano	90,78
totale	99,86
errore	0,14

Nota sul peso specifico del gas di Salsomaggiore.

Il peso di 100 litri di una miscela composta come il gaz analizzato, è, nelle condizioni normali,

$$= \text{gr. } 78{,}298$$

Quello di 100 litri d'aria nelle stesse condizioni è

$$= \text{gr. } 129{,}391$$

Per conseguenza il peso specifico del primo gaz sarà,

$$= \frac{78{,}298}{129{,}391} = 0{,}6051\,.$$

Trov. col metodo per pesata	0,6184		diff. +0,0133
		calc. 0,6051	
Trov. col metodo delle vel. d'efflusso	0,5905		diff. —0,0101

Parma. Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico, Settembre 1893.

Coefficiente critico in relazione colla formula $\frac{n-1}{d}$;

di R. NASINI.

(*Giunta il 14 settembre 1893*).

Il questi ultimi anni il prof. Ph. A. Guye ha sviluppato un'interessante teoria che mette in stretta correlazione i dati critici col potere rifrangente di una sostanza (1). È noto per la teoria di Van

(1) Philippe A. Guye, " À propos de la costante *b* de l'équation de M. Van der Waals ". Archives des sciences etc. de Genève. 3e période, t. XXIII, p. 197 anno 1870. — " Le coefficient critique et la constitution moléculaire des corps au point critique ". Ibidem, pag. 204. — Vedere anche " À propos du covolume de l'équation des fluides ". Annales de Chimie etc. 6e, t. XXI, pag. 206, anno 1890. — " Le coefficient critique et le poids moléculaire des corps au point critique, nello stesso a pag. 211.

der Waals che il coefficiente critico, ossia il rapporto tra la temperatura critica espressa in gradi assoluti e la pressione critica

$$\chi = \frac{\theta}{\pi}$$

è proporzionale al volume critico

$$\chi = \frac{3}{8}\, 273\varphi \;;$$

ma d'altra parte avendosi la relazione

$$\varphi = 3b \,,$$

ed essendo b proporzionale al volume vero delle molecole contenute nella massa che si considera, cioè rappresentando esso quattro od otto volte questo volume, ne consegue anche :

$$\chi = \text{costante} \times \text{volume vero delle molecole} \,.$$

Da ciò risulta che il coefficiente critico viene ad essere anche esso una misura del volume vero delle molecole : onde si può prevedere che, essendo il volume critico ed il volume vero delle molecole una proprietà prevalentemente additiva, anche il coefficiente critico dovrà rappresentare una proprietà prevalentemente additiva.

Ora per la teoria elettromagnetica della luce si deve avere, secondo il Maxwell, la relazione $n^2 = K$, dove K è la costante di dielettricità o potere induttore specifico di una sostanza, e n^2 è il quadrato del suo indice di rifrazione rispetto a un raggio di lunghezza d'onda infinita : d'altra parte secondo Clausius si ha la relazione seguente :

$$v = \frac{K - 1}{K + 2} \,,$$

dove v è la frazione dell'unità di volume del dielettrico occupato dalle molecole supposte sferiche : per la relazione del Maxwell si avrà ancora :

$$v = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \,.$$

Ma ee d è il peso specifico della sostanza, ossia il peso della nnità di volume $\frac{d}{v}$ sarà il peso specifico vero delle molecole supposte sferiche: quindi l'espressione:

$$\frac{d}{\frac{n^2-1}{n^2+2}}$$

che non è altro che l'inversa del potere rifrangente specifico secondo la formula Lorenz-Lorentz $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$, rappresenterà il peso specifico vero delle molecole: dividendo il peso molecolare per il peso specifico vero delle molecole, si avrebbe il volume vero di una molecola supposta sferica: non conoscendo che in modo molto poco appiossimato i pesi molecolari assoluti si può ricorrere ai nostri soliti pesi molecolari relativi, ed avremo allora, facendo il calcolo sopra indicato, dei numeri che oi esprimono in modo relativo i volumi veri delle molecole: chiamando M il peso molecolare:

$$M:\frac{d}{\frac{n^2-1}{n^2+2}}=M\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}=\text{volume molecolare vero relativo}\ .$$

Ma l'espressione $M\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ non è altro che la rifrazione molecolare secondo la formula n^2 e che potremo esprimere come il prodotto del peso molecolare per la rifrazione specifica, cioè con MR. Dal momento che la quantità MR può considerarsi anche essa come una misura del volume vero delle molecole potremo porre:

$$\chi = VMR\,,$$

che è la relazione del Guye, dove V è una costante che dovrebbe essere uguale per tutti i dielettrici: quindi si dovrebbe avere

$$\frac{MR}{\chi}=\frac{1}{V}=\text{costante}\ .$$

Il Guye, come vedremo, avrebbe trovato che realmente questo rap-

porto costante si ha esperimentalmente e che in media $V = \frac{1}{1,8}$,
ossia

$$\frac{MR}{\chi} = 1{,}8, \text{ ed anche } \chi = \frac{1}{1,8} MR \text{ e } M = 1{,}8 \frac{\chi}{R},$$

la quale ultima espressione ci darebbe il peso molecolare al punto critico : il Guye avrebbe trovato, fondandosi su questa relazione, che le molecole dei corpi allo stato liquido sono in generale della stessa grandezza molecolare che allo stato di gas o di vapore.

Ma si può fare un passo più avanti : consideriamo la relazione $\chi = \frac{1}{1,8} MR$: noi sappiamo che la rifrazione molecolare si può esprimere in molti casi come la somma delle rifrazioni atomiche: supponiamo che la molecola che si considera consti di carbonio, idrogeno e ossigeno e che abbia la formula $C_a H_b O_c$: allora il suo potere rifrangente sarà :

$$MR = a \cdot m + b \cdot n + c \cdot p ,$$

dove m, n, p rappresentano le rispettive rifrazioni atomiche: avremo

$$\chi = a \cdot \frac{m}{1,8} + b \cdot \frac{n}{1,8} + c \cdot \frac{p}{1,8} :$$

il coefficiente critico di una sostanza sarebbe dunque la somma di coefficienti atomici i quali si calcolano facilmente : basta dividere le rifrazioni atomiche rispetto alla formula n^2 per il numero 1,8:

	Rifrazioni atomiche (costante A di Cauchy).	Coefficieeti critici atomici
C	2,43	1,35
H	1,02	0,57
O (alcoolico)—O′	1,56	0,87
O (aldeidico)—O″	2,29	1,27
Cioro	5,89	3,27
Aumento per un doppio legame tra carbonio e carbonio	1,59	0,88

Per mezzo di questi coefficienti atomici critici, che il Guye in-

dica coi simboli $[C]_\chi, [H]_\chi$ . . . , si può calcolare il coefficiente critico di un composto: supponiamo di voler calcolare quello dell'acetato di etile $CH_3COOC_2H_5$:

$$\begin{aligned} 4[C]_\chi &= 5,40 \\ 8[H]_\chi &= 4,56 \\ 1[O']_\chi &= 0,87 \\ 1[O'']_\chi &= 1,27 \\ \hline & \quad 12,10 \end{aligned}$$

Esperimentaimente fu trovato 12,0—12,4.

L' accordo tra l' esperienza e il calcolo è in generale soddisfacente, come lo mostrano i seguenti numeri che tolgo da una tabella data dal Guye:

	χ calcolato	χ trovato
Cloruro d'etile C_2H_5Cl	8,8	8,4— 8,7
Formiato d'etile $HCO_2C_2H_5$	9,6	10,2—10,3
Etere etilico $C_2H_5OC_2H_5$	12,4	11,7—12,5
Metano CH_4	3,6	3,5
Metilammina $CH_3 . NH_2$	5,8	5,9
Acetone $CH_3 . CO . CH_3$	8,7	9,7
Etilene C_2H_4	5,9	5,6— 4,2
Alcool propilico $CH_3CH_2CH_2OH$	9,5	9,9—10,6
Anidride carbonica CO_2	3,9	3,9— 4,2
Ammoniaca NH_3	3,3	3,5— 3,6
Azoto N_2	3,7	3,6— 3,9
Biossido d'azoto NO	2,5	2,5
Protossido d'azoto N_2O	4,1	4,1— 4,2
Valerianato d'etile $C_4H_9.CO_2C_2H_5$	19,6	18,4

In base a questi fatti il Guye enuncia in modo generale che:

Le coefficient critique d'un corps est égal à la somme des coefficients critiques des atomes qui constituent sa molecule, augmentée dans certains cas de coefficients dépendant de la nature des liaisons des atomes entre eux.

Il Guye fa notare come il calcolo del coefficiente critico per mezzo dei coefficienti atomici critici presenta una grande analogia con quello dei poteri rifrangenti molecolari, dei volumi molecolari,

delle costanti termo-chimiche molecolari ecc., per mezzo di coefficienti speciali.

Ma però, come il Guye stesso fa rilevare, c'è una fondamentale differenza che alla relazione trovata dal Guye dà una importanza grandissima: tutti quei valori molecolari, rifrazioni, volumi ecc., si ottengono moltiplicando delle costanti specifiche per i pesi molecolari: spesso quindi il verificarsi delle regole sommatorie non prova altro se non che la costante speficica varia pochissimo, ondo nel resultato finale predomina la variazione dovuta alla variazione nei pesi molecolari. Qui invece per mezzo di coefficienti atomici si determina una costante fisica, indipendente assolutamente da qualunque ipotesi sul peso molecolare.

Per dedurre il valore medio di 1,8 il Guye esaminò prima di tutto diversi gas di cui si conosceva il potere rifrangente molecolare rispetto alla riga D; poi tutti quei composti organici studiati otticamente dal Landolt e da altri sperimentatori di cui si conosceva il coefficiente critico; per questi il calcolo fu fatto rispetto alle rifrazioni molecolari relative alla costante A di Cauchy: per quelle combinazioni poi di cui si conosceva il coefficiente critico, ma non la rifrazione molecolare, il Guye la valutò in base alle rifrazioni atomiche relative al solito alla costante A. Il Guye trovò che il quoziente $\frac{MR}{\chi}$ non varia che nel rapporto da 1 a 1,25, mentre le temperature critiche assolute variano da 179°,5 a 590°,3, le pressioni critiche fra 30 e 115 atmosfere e i poteri rifrangenti molecolari tra 4,4 e 35,3.

Ci sono tre gruppi di sostanze che fanno eccezione:

1° Ossigeno, azoto, ossido di carbonio, pei quali si ha una costante troppo piccola (1,1—1,4). Il Guye crede che ciò possa dipendere dalle condizioni in cui si è fatto l'esame: il potere rifrangente è stato determinato a 120-150° sopra la temperatura critica, mentre per gli altri composti le determinazioni ottiche sono state fatte o in vicinanza della temperatura critica o molto al di sotto.

2° Etilammina, benzolo, cloroformio, idrogeno solforato: la costante è troppo grande (2,2 invece di 1,8). Il Guye crede che, trattandosi di una differenza circa del 10 %, essa possa rientrare nei limiti degli erroi di osservazione.

3° Tetracloruro di carbonio, cloruro di etilene e di etilidene, cloro, solfuro di carbonio; si hanno valori troppo alti (2,4—2,9) (¹). Il Guye fa osservare che sono composti che agiscono sul mercurio a temperatura elevata.

4° Finalmente acqua e alcool metilico (acqua 1,1 – alcool metilico 1,1). Per queste due sostanze, che costituiscono un'eccezione fondamentale, si può supporre che le misure del coefficiente critico non sieno esattissime, cio specialmente per l'acqua; oppure che il peso molecolare di ambedue vada raddoppiato: naturalmente questo peso molecolare doppio lo avrebbero al punto critico, giacchè nelle condizioni ordinarie di temperatura la legge di Raoult ci dice che il peso molecolare è semplice.

In una delle sue Memorie (²) il Guye dice che ci sarebbe interesse a vedere se le relazioni da lui trovate si mantengono per altre espressioni che si adoperano per rappresentare il potere rifrangente molecolare dei corpi: " *Il y aurait peut-être aussi quelque interêt à voir les résultats que donneraient les formules empiriques employées par quelques auteurs pour exprimer la refraction moléculaire* ". Fra queste espressioni la piu importante è l'antica formula di Gladstone e Dale $\frac{n-1}{d}$, la quale io ho seguitato ad impiegare in tutti i miei lavori ed a fare impiegare in tutti quelli che escono dal mio laboratorio, insieme, bene inteso, con quella Lorenz-Lorentz. Non mi sembra ancor bene dimostrato che dal lato fisico l'antica formula sia da posporsi all'altra, e dal lato chimico mi sembra che quella sia più sensibile alle differenze di costituzione; la qual cosa non posso indurmi a considerare quale un difetto. Ho voluto esaminare se con la formula n si giunge, per ciò che riguarda i coefficienti critici, agli stessi resultati che con la formula n^2, se cioè si ha un valore costante per il rapporto $\frac{MR}{\chi}$ e se si

(¹) Il Guye attribuisce al solfuro di carbonio la rifrazione molecolare 17,91, e quindi il rapporto verrebbe ad essere 2,4—2,6; invece la sua rifrazione molecolare è 20,20 e il rapporto diventa 2,8—2,9. Sarebbe il solfuro di carbonio la sostanza che offre le più grandi anomalie. Che ciò stia in rapporto colla grande dispersione?

(²) Nella Memoria " À propos du covolume de l'équation des fluides ". Negli Annales de Chimie etc. 6ᵉ, XXI, pag. 210 in nota, anno 1890.

possono calcolare ugualmente dei coefficienti atomici critici dalla cui somma risulti il vero coefficiente critico. È da prevedersi che la formula n, essendo più costitutiva ed offrendo in generale una minore uniformità nei risultati, le regole del Guye si debbono mantenere meno bene per essa che per la formula n^2.

Nella seguente tabella, perfettamente analoga a quella che dà il Guye, sono i dati che si riferiscono alle sostanze di cui venne esperimentalmente determinato il potere rifrangente dal Landolt e dal Brühl : mi parve per queste il calcolo assai più sicuro che non per i gas e per quei composti il cui potere rifrangente molecolare va dedotto col calcolo :

Sostanze	χ	$M\frac{A-1}{d}$	$\frac{M\frac{A-1}{d}}{\chi}$
Alcool etilico C_2H_6O	8,2	20,31	2,49
»	8,0	»	2,54
»	7,9	»	2,57
Alcool propilico C_3H_8O	9,9	28,00	2,83
»	10,6	»	2,64
Alcool isopropilico C_3H_8O	9,6	27,88	2,90
Acetone C_3H_6O	9,7	25,55	2,63
Alcool isobutilico $C_4H_{10}O$	11,1	35,41	3,19
Formiato d'etile $C_3H_6O_2$	10,3	28,61	2,78
»	10,2	»	2,80
Acetato di metile $C_3H_6O_2$	8,7	28,78	3,33
»	10,6	»	2,72
Acetato di etile $C_4H_8O_2$	12,0	35,46	2,95
»	13,2	»	2,68
Cloruro di propile C_3H_7Cl	10,1	33,36	3,30
Etere $C_4H_{10}O$	12,5	35,53	2,84
»	13,1	»	2,71
»	11,7	»	3,04
Acetato di propile $C_5H_{10}O_2$	15,8	43,11	2,73
Butirrato di metile $C_5H_{10}O_2$	15,2	43,11	2,83
Butirrato d'etile $C_6H_{12}O_2$	18,7	50,33	2,69
Valerianato d'etile $CH_{14}O_2$	18,0	58,03	3,22

Il valore medio del rapporto è 2,79 : i valori estremi 3,31 e

2,62. La deviazione dal valore medio raggiunge circa il 17 %, mentre per la formula n^2 non raggiunge il 10 %; i rapporti variano nella proporzione di 1 : 1,26. Evidentemente anche per la formula n sussiste la regola del Guye, ma si verifica meno bene [1].

Le sostanze che fanno eccezione per la formula n^2 la fanno anche per la formula n e nello stesso senso; ciò non rende probabile almeno per la prima classe di composti la spiegazione data dal Guye giacchè pel solito col variare della temperatura i vaio i $\frac{n-1}{d}$ $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ variano in senso inverso.

Ecco i dati che si riferiscono ad alcune di queste eccezioni :

	χ	$M\frac{n-1}{d}$	$\frac{M\frac{n-1}{d}}{\chi}$
Ossigeno	3,00	6,27 (riga D)	2,09
Azoto	3,6	6,61 „	1,84
„	3,9	„ „	1,69
Ossido di carbonio	3,8	7,50 (riga D)	1,97
„	3,7	„ „	2,03
Benzina	11,2	42,16 (costante A)	3,76
„	9,3	„ „	(4,53)
Cloroformio	9,7	35,83 (costante A)	3,69
Cloruro d'etile	10,6	34,12 (costante A)	3,22
Solfuro di carbonio	7,3	35,27 (costante A)	4,83
„	7,0	„ „	5,04

Al solito la massima eccezione si ha per il solfuro di carbonio. Per l'acqua e l'alcool metilico si ha del pari il comportamento anomalo di cui abbiamo parlato :

Acqua	3,2	5,83	1,82
„	3,3	„	1,77
Alcool metilico	7,3	12,93	1,77
„	6,9	„	1,87

(1) Facendo il calcolo anche per tutte le altre sostanze considerate dal Guye il numero trovato per la media non viene modificato sensibilmente : le variazioni rientrano negli errori di osservazione che, per ciò che riguarda i coefficienti critici, non sono piccoli.

I coefficienti atomici critici per la formula n sarebbero i seguenti che si riferiscono alla costante A di Caucby :

	Rifrazioni atomiche	Coefficienti critici atomici formula n	formula n^2
C	4,86	1,74	1,35
H	1,29	0,46	0,57
O (alcoolico)—O′	3,71	0,97	0,87
O (aldeidico)—O″	2,29	1,17	1,27
Cl	9,53	3,42	3,27
Aumento per un doppio legame tra carbonio e carbonio	2,00	0,72	0,88

I valori per i coefficienti critici atomici non sono uguali : per alcuni elementi sono maggiori quelli che si riferiscono alla formula n, per altri elementi gli altri: ma ciò non avrebbe nessuna importanza.

Facendo la solita verifica p. es., per l'acetato di etile, come fu fatta per gli altri coefficienti critici atomici, si avrebbe il numero 12,78, mentre esperimentalmente fu trovato 12,0—12,4 e cogli altri coefficienti 12,10. L' accordo anche qui è migliore per la formula n^2. Se facessimo il calcolo per gli altri composti studiati dal Guye per la verifica della sua relazione troveremmo essere regola generale che i coefficienti critici calcolati da me dànno un'approssimazione minore: così pel clororo d'etile si calcolerebbe 9,2, mentre l'esperienza dà 8,4—8,7 e il calcolo del Guye 8,8 ecc. Non vi ha quindi dubbio che i risultati ottenuti colla formula n^2 dànno approssimazione maggiore, sebbene non di molto, a quelli ottenuti colla formula n: come veri coefficienti atomici critici sono da preferirsi quelli del Guye.

Non credo però che questo fatto possa portarsi come argomento contro la formula n: come abbiamo già detto più volte essa è più costitutiva della formula n^2 e quindi era sino ad un certo punto prevedibile che dovesse dare resultati meno uniformi riguardo ad una proprietà che dovrebbe essere di natura spiccatamente additiva, come il coefficiente critico. Non sappiamo però se tale uniforminità nei resultati corrisponda proprio alla natura intima della cosa. Per quanto io sia un ammiratore di questa teoria del prof.

Guye, mediante la quale, per la prima volta credo nel campo della chimica fisica, indipendentemente da qualsiasi calcolo in cui entrino pesi molecolari ed atomici, è possibile stabilire *a priori* una costante fisica di tanta importanza come il coefficiente critico, noi dimeno debbo osservare come contro questa teoria quale adesso è formulata, ci sono due objezioni fondamentali. La prima è che le eccezioni sono numerose ed i limiti degli errori di osservazione un po' troppo larghi, come recentemente ha fatto notare il Nernst (1). La seconda è che essa teoria deve, rigorosamente parlando, verificarsi per indici di rifrazione che si riferiscono a un raggio di lunghezza d' onda infinita. Il Guye ha preso come base dei suoi calcoli le costanti A della formula di Cauchy, ma come dimostrarono prima gli studii miei (2) e poi quelli del Brühl (3) tali numeri non hanno valore e meglio era forse riferirsi addirittura agli indici μ_{H_α}: ora i recenti studii del Landolt e del Jahn (4) hanno mostrato che, per ciò che riguarda i valori $\mu_{\lambda=\infty}$, tra gli idrocarburi ad esempio e gli alcool ci sono differenze veramente colossali di comportamento: per alcuni dei composti esaminati dal Guye i valori $\mu_{\lambda=\infty}$ sono presso a poco uguali a quelli da lui adottati e quindi vale la costante 1,8; per l'acqua invece, per gli alcool ecc., ecc., i valori $\mu_{\lambda=\infty}$, o per dir meglio i valori K, sono circa quattro volte più grandi che quelli dedotti dalla formula di Cauchy: si avrebbe così per le rifrazioni molecolari rispetto a K, prendendo per χ dei valori medi:

	$M\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}$	χ	$\frac{M\frac{K-1}{K+2}\cdot\frac{1}{d}}{\chi}$
Alcool metilico	36,53	7,1	5,22
„ etilico	51,53	8,0	6,44
„ propilico	64,79	10,2	6,35
„ isobutilico	73,53	11,1	6,61

(1) W. Nernst, " Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik „. Stuttgart. Verlag von F. Enke, anno 1892, vedi a pag. 272.

(2) R. Nasini, " Sulle costanti di rifrazione „. Atti della R. Acc. dei Lincei, anno 1884.

(3) J. W. Brühl, Liebig's Annalen CCXXXVI, pag. 233, anno 1886.

(4) H. Landolt und H. Jahn, " Ueber die Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge „. Zeitschr. f. physik. Chemie, t. X, pag. 289, anno 1892.

Si nota una certa uniformità nel rapporto , ma il suo valore è circa tre o quattro volte il valore medio calcolato dal Guye ; e non è a dirsi che si possano modificare tutti gli altri numeri trovati, giacchè per molte delle sostanze considerate dal Guye, p. es. per i gas, idrocarburi ecc. si ha presso a poco uguaglianza tra i valori determinati dal Landolt e dal Jahn e quelli forniti dalla formula di Cauchy. Aggiungasi poi che il fatto stabilito dal Landolt e dal Jahn che gli eteri isomeri per $\lambda = \infty$ hanno rifrazioni molecolari diverse, mentre hanno coefficiente critico eguale, rende impossibile l'esatta conferma della teoria del Guye.

Malgrado queste obiezioni le quali sono corto che il prof. Guye saprà spiegare e mettere d'accordo colla teoria, non è meno vero che essa è di grande importanza e che l'accordo tra l'esperienza ed il calcolo, per quanto non perfetto, è nondimeno tale che non può ascriversi al caso. Io sono ben lieto che questi calcoli mi abbiano dato l'opportunità di far conoscere con qualche estensione ai chimici italiani questo bello insieme di studii del geniale scienziato francese.

Padova. Istituto di Chimica generalo della R. Università. Aprile 1893.

Sulla dissociazione elettrolitica in relazione col potere rotatorio ottico;

nota di G. CARRARA.

(*Giunta il 14 settembre 1893*).

Le relazioni esistenti fra il potere rotatorio e la dissociazione elettrolitica si possono, secondo W. Nernst, riassumere così : Sali che contengono un jone otticamente attivo debbono avere potere rotatorio uguale quando si trovano allo stato di completa dissociazione in soluzioni equivalenti ([1]).

La teoria della dissociazione elettrolitica considerando le proprietà degli elettroliti in soluzione come principalmente additive trove-

([1]) W. Nernst, " Theoretische Chemie „ ecc., pag 322.

rebbe in ciò un valido appoggio. Difatti se veramente i sali aventi un jone otticamente attivo sono dissociati in soluzione, il loro potere rotatorio specifico dovrà essere proporzionale al numero di joni liberi attivi e perciò al grado di dissociazione elettrolitica della soluzione. Si arriva così alla conseguenza che si ammette essere confermata dall' esperienza; che i sali di uno stesso acido attivo aventi un jone comune attivo debbono avere lo stesso potere rotatorio quando si esaminino in soluzioni equimolecolari e che il grado di dissociazione elettrolitica sia uguale, come del resto è quasi sempre per i sali. Lo stesso è a dirsi per i sali formati da una stessa base attiva con acidi diversi.

I primi lavori che misero in evidenza una certa analogia nel comportamento ottico dei sali di un acido attivo furono eseguiti molto prima che la teoria di Arrhenius fosse enunciata; essi debbonsi al Landolt (1).

Egli esaminò il potere rotatorio di diversi tartrati in soluzioni tali che contenevano tutte per una molecola di sale 100 molecole d' acqua e trovò che per i tartrati acidi di Li—NH_4—Na—K si aveva un potere rotatorio molecolare $M[\alpha]_D$ assai vicino in media a 42; per i tartrati neutri di Li—NH_4—Na—K numeri fra loro assai prossimi, in media circa 63; e questo tanto quando i due atomi di idrogeno acido erano sostituiti da due atomi di uno stesso elemento oppure da due atomi di elemento diverso.

Landolt osservò che il potere rotatorio molecolare dei tartrati sta in rapporto semplice col potere rotatorio molecolare dell'acido tartrico che sarebbe 21,08 per soluzioni di concentrazione uguale a quella del sale; questo rapporto sarebbe di 1 a 2 per i tartrati acidi e 1 a 3 per i tartrati neutri. In tal modo si avrebbe avuto una verifica della legge dei multipli di Krecke.

Il lavoro di Landolt nella parte che riguarda la legge dei multipli fu oggetto di una critica per parte di A. C. Oudemans (2): però le relazioni tra il potere rotatorio molecolare dei tartrati rimangono.

Nel 1876 Oudemans (3) in uno studio molto importante sugli

(1) " Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögen des Weinsäure und ihrer Salze ". Berl. Berichte VI, pag. 1073, anno 1873.

(2) Berichte, VI, pag. 1166, anno 1873.

(3) Liebig'e Annalen CLXXXII, pag. 33, anno 1876.

alcaloidi delle chine osservò che l' aggiunta di sempre maggiori quantità di acido produce dapprima un leggero aumento nel potere rotatorio e poi una progressiva diminuzione. Questo fatto si avverava principalmente per acidi minerali forti, mentre per acidi organici si aveva un costante aumento nel potere rotatorio allorchè si aggiungevano sempre maggiori quantità d'acido.

Per esempio tolgo dal lavoro di Oudomans i seguenti dati che si riferiscono alla cinconidina :

Molecole di acido per 1 mol. d'alcaloide	HCl	HNO_3	$HClO_3$	$HClO_4$	CH_2O_2	$C_2H_4O_2$
2	—174,4°	—173,8°	—182,3°	—181,9°	—157,0°	—136,1°
3	175,6	177,5	183,4	183,0	163,7	146,6
4	75,1	175,5	181,6	182,1	170,2	151,1
6	174,1	173,5	180,4	180,2	174,6	—
7 ½	—	—	—	—	—	162,1
8	171,6	—	—	179,1	175,6	—
9	—	171,5	179,1	—	—	—
10	—	—	—	—	175,5	165,2

Egli cercò di spiegare questi fatti ammettendo che l' aggiunta di acido impedisse la dissociazione idrolitica e quindi si avessero quei massimi che sarebbero proprii del sale. Inoltre cercò di spiegare il fatto che l'aggiunta di eccesso d'acido fa variare il potere rotatorio specifico dei sali di questi alcaloidi, ammettendo che l'acido agisca sull' acqua come una specie di disidratante, facendo così variare la concentrazione rispetto all' acqua stessa ; ovvero supponendo che il potere rotatorio degli alcaloidi sia, come spesso è, diverso in diversi solventi.

Io credo che questi fatti si accorderebbero benissimo con la teoria della dissociazione elettrolitica; difatti se si pensa, che con l' aggiunta di acidi forti, perciò dissociati in soluzione, ai loro sali alcaloidici non si fa altro che mettere questi sali in presenza di uno dei prodotti della loro dissociazione elettrolitica, è ben naturale

che la dissociazione elettrolitica del sale ne resti ostacolata; così gli joni liberi essendo in numero minore si ha una sensibile diminuzione del potere rotatorio.

Sarebbe difficilmente spiegabile l'aumento nel potere rotatorio prodotto dagli acidi organici; però è probabile che qui il fenomeno dipenda dalla diversità del solvente.

Nel 1883 A. C. Oudemans [1] continuando lo studio dei sali di chinamina, conchinamina, chinina, chinidina, cinconina, cinconidina con acidi organici e inorganici osservò che in soluzione acquosa il potere rotatorio specifico dei sali neutri delle basi monoacide è uguale per ogni sale e indipendente dai caratteri chimici dell'acido; si ha solo una piccola differenza dovuta, secondo Oudemans, all'azione dissociante dell'acqua.

Tikoeiner [2] studiò il comportamento dei sali di brucina, stricnina, morfina, codeina, arrivando agli stessi risultati di Oudemans.

Nel 1885 [3] Oudemans ritornò ancora sull'argomento, estendendo le sue ricerche agli acidi attivi: studiò l'acido chinico e il podocarpinico concludendo che in soluzione acquosa, per piccole concentrazioni, l'acido chinico e l'acido podocarpinico sotto forma salina diversa hanno lo stesso potere rotatorio specifico e che i poteri rotatori dei chinati e dei podocarpinati sono fra di loro molto vicini. L'autore osserva, riassumendo i lavori di Landolt sopra i tartrati, che il potere rotatorio dell' acido tartrico puro è assai diverso da quello col quale entra nei sali, mentre per l'acido chinico le differenze sono piccolissime. È notevole per l'acido chinico che esso ha quasi lo stesso potere rotatorio dei suoi sali.

Schneider [4] in uno studio sul potere rotatorio dell'acido malico e dei malati trovò, come appare da alcuni numeri che sotto riporto, che i poteri rotatori specifici dei due tipi di sali, acidi e neutri, sono fra loro abbastanza prossimi, calcolandoli per una diluizione infinitamente grande; mentre differiscono notevolmente da quello dell'acido libero che fosse nelle stesse condizioni di diluizione.

$$[\alpha]_D = -3,07; \quad \frac{[\alpha]_D P}{100} = -4,11$$

(1) Berl. Ber. XVI, Ref. pag. 384.

(2) Berl. Ber. XVI, Ref. pag. 384.

(3) Wiedemann's Beiblätter, IX, pag. 653, anno. 1885.

(4) Liebig's Annalen XX, pag. 284.

Malato di	Sale acido		Sale neutro	
	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_D P}{100}$	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_D P}{100}$
Potassio . . .	—6,19	—10,65	— 7,31	—15,35
Sodio	—7,02	—10,95	— 9,84	—17,52
Litio	—8,48	—11,87	—12,71	—18,56
Ammonio . . .	—6,84	—10,33	— 8,93	—15,00

W. Hortmann [1] nel 1888 studiò il potere rotatorio dell' acido canforico destrogiro e dei suoi sali e concluse che il potere rotatorio dell' acido libero è assai diverso da quello che può dedursi dai suoi sali. Mentre il potere rotatorio specifico dell'acido sarebbe [2] (p percentuale in sale) :

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = + 46,46$$
$$p = 0 \quad [\alpha]_D = + 45,92$$

quello dedotto dei sali sarebbe :

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = + 21,19$$
$$p = 0 \quad [\alpha]_D = + 19,75$$

Invece il potere rotatorio dei sali è presso a poco uguale. Tolgo dal lavoro di Hortmann i seguenti numeri che si riferiscono, i primi a soluzioni di una concentrazione p (cioè percentuale in sale) $= 5$ ed i secondi sono i valori calcolati mediante le formule date da Hortmann facendo $p = 0$ ossia riferendosi a soluzioni infinitamente diluite.

Sale $[\alpha]$ è il potere rotatorio specifico. Sale $[M]$ è il potere rotatorio molecolare. Acido $[\alpha]$ è il potere rotatorio dell'acido dedotto dal sale.

(1) Berichte, XXI, pag. 221.
(2) Berichte, XXI, 225.

Acido canforico destrogiro $C_{10}H_{14}O_4$	Li_2	Mg	$(NH_4)_2$	Ca	Na_2	K_2	Ba
Sale [α] . .	18,91	18,76	17,16	17,07	15,84	13,78	11,56
Sale [M] . .	40,01	41,56	40,08	40,54	38,58	37,98	38,65
Acido [α] .	20,05	20,83	20,08	20,31	19,54	19,03	19,37
Sale [α] . .	17,75	17,82	16,45	16,46	14,78	13,08	10,91
Sale [M]. .	37,55	39.48	38,41	39,08	35,99	36,05	36,48
Acido [α] .	18,82	19,78	19,25	19,58	18,04	18,07	18.28

Questo lo stato attuale della questione, per la quale, come si vede, non è ancora detta certamente l'ultima parola.

Mi è parso di qualche interesse di mettere in evidenza come anche per una base che si comporta assai stranamente rispetto alla luce polarizzata, sia quando è sola sia quando è salificata, pure ove si considerino le soluzioni diluite dei suoi sali si trovano dei numeri che vanno d'accordo con la teoria della dissociazione elettrolitica. Questa è la nicotina: come è noto essa è fortemente levogira $[\alpha]_D = -161,55$; in soluzione acquosa il suo potere rotatorio specifico diminuisce fortemente cosicchè per $o = 9,0152$ si ha $[\alpha]_D = -75,52$. I suoi sali in soluzione acquosa hanno piccolo potere rotatorio a destra, mentre in soluzione alcoolica deviano a sinistra. Il potere rotatorio del solfato, del cloridrato e dell'acetato di nicotina fu studiato da P. Schwebel [1] il quale trovò le seguenti equazioni generali, dove q esprime il $^0/_0$ di acqua: io ho calcolato poi il valore per $q = 100$ ossia per soluzioni infinitamente diluite.

Solfato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2)_2 . SO_4H_2)$

$$[\alpha]_D = +19,77-0,05911\ q;\ [\alpha]_{D\ (q=100)} = +13,86.$$

Cloridrato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2 . HCl)$

$$[\alpha]_D = +51,50-0,7931\ q+0,004238\ q^2;\ [\alpha]_{D(q=100)} = +14,37.$$

Acetato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2 . C_2H_4O_2)$

$$[\alpha]_D = +49,680-0,6189\ q+0,002542\ q^2;\ [\alpha]_{D(q=100)} = +13.21.$$

(1) Berl. Ber. XV, pag. 2850, anno 1882.

Io ho determinato il potete rotatorio di tre sali di nicotina, due formati da acidi minerali forti, bromidrico e nitrico, ed uno da un acido organico, il propionico, il quale è fra i più deboli fra i primi termini della serie grassa, come appare dal lavoro di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni : $K = 0{,}00134$ (1).

E ciò appunto per vedere se esisteva una differenza tra i sali formati da acidi di energia diversa, cioè diversamente dissociati in soluzione. Il metodo da me seguito in queste determinazioni e per preparare i sali è analogo a quello di Schwebel, cioè neutralizzazione esatta di un certo volume di soluzione di nicotina di concentrazione nota col volume corrispondente di acido titolato, portando poi la mescolanza a volume determinato. Potei così esaminare al polarimetro soluzioni equimolecolari dei sali.

Le osservazioni ottiche vennero fatte con un' eccellente polarimetro a penombre Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino di proprietà del prof. Nasini. Questo istrumento permette l'approssimazione di un centesimo di grado.

Ecco i risultati ottenuti :

Bromidrato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2HBr$)

$$[\alpha]_{D\,(p=9{,}00)} = +12{,}17 .$$

Nitrato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2NHO_3$)

$$[\alpha]_{D\,(p=8{,}84)} = +12{,}58 .$$

Propionato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2C_6H_6O_2$)

$$[\alpha]_{D\,(p=8{,}74)} = +12{,}18 .$$

Schwebel per concentrazioni piccole aveva trovato :

Cloridrato $[\alpha]_{D\,(p=9{,}988)} = 14{,}44$. Solfato $[\alpha]_{D\,(p=9{,}946)} = 14{,}52$.

Acetato $[\alpha]_{D\,(p=4{,}856)} = 13{,}81$.

Tenuto conto delle difficoltà esperimentali che vi sono nell'esame di soluzioni diluite di sali di nicotina, per il colore e l'opalescenza della soluzione, si possono ritenere questi numeri come molto concordanti fra loro.

Ai fatti sopra accennati posso aggiungere alcuni altri che tolgo

(1) W. Ostwald, " Ueber di Affinitätsgrössen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben ". Leipzig 1889.

da un lavoro del dottor Zecchini, eseguito in questo laboratorio ed ora in corso di pubblicazione. Il dottor Zecchini ha esaminato il potere rotatorio di alcuni sali di coniina tanto in soluzione alcoolica che in soluzione acquosa ed ha trovato:

In soluzione acquosa il cloridrato di coniina dà $[\alpha]_D = + 0,27$; il bromidrato di coniina sempre in soluzione acquosa dà $[\alpha]_D = +0,27$.

In soluzione alcoolica invece il cloridrato avrebbe un potere rotatorio $]\alpha]_D = + 4,56$; il bromidrato in soluzione alcoolica avrebbe $]\alpha]_D = + 4,28$.

Riassumendo la questione, mi sembra che ci siano delle ragioni pro e delle ragioni contro alla ipotesi che il potere rotatorio dei sali degli acidi e delle basi attive in soluzione dipenda dalla dissociazione elettrolitica.

Vediamo ora quali sono queste ragioni e che valore hanno:

Prima di tutto c'è il fatto, che mi sembra bene accertato, che i sali attivi in soluzione acquosa, si riferiscano essi ad un acido o ad una base attiva hanno lo stesso potere rotatorio, ove in modo opportuno si facciano i confronti. Considerando le grandi variazioni che subisce il potere rotatorio col mutare del solvente e della concentrazione l'importanza di questo fatto è innegabile, e non vi ha dubbio che la teoria della dissociazione elettrolitica sia qui d'accordo col fatto e ne dia una razionale spiegazione.

Le obiezioni che si possono fare sono diverse. In primo luogo il potere rotatorio dell'acido o della base in soluzione diluita dovrebbe essere uguale a quello dei sali; invece non è, per l'acido tartarico, per l'acido canforico, per l'acido malico e per le basi; però questa obiezione è più apparente che reale, visto che si tratta di acidi e di basi deboli e perciò poco dissociati in soluzione. Io sto ora lavorando sul potere rotatorio dell'acido amilsolforico e dei suoi sali. Questo è un acido energico e, se la teoria è vera, esso in soluzione diluita deve avere lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. Anche lo studio che ho intrapreso sopra i sali della diisoamilammina e della trisoamilammina, la prima delle quali è base assai energica, spero che mi darà buoni resultati. Ma d'altra parte per l'acido chinico, che è un acido più debole del malico e del tartrico come risulta dalle determinazioni di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle loro soluzioni acquose [1], si è trovato che

[1] Journal für praktische Chemie XXXII, pag. 340-368.

l' acido ha lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. È questa una obiezione? Non credo. Può darsi che l'acido abbia lo stesso potere rotatorio del suo jone e ciò mi sembra che non abbia nulla di strano. Un' altra obiezione si potrebbe trovare nei sali di coniina sopra citati, dove si vede che il bromidrato ed il cloridrato di coniina in soluzione alcoolica avrebbero lo stesso potere rotatorio: non sappiamo se qui si possa ammettere la dissociazione elettrolitica, e naturalmente si potrebbe pensare che è inutile ricorrere ad essa se non ci può poi spiegare tutti i fatti analoghi; però è da notarsi che l' alcool essendo un solvente ossidrilico del tipo acqua può avere, ed ha realmente con essa qualche analogia di comportamento.

L' obiezione più seria però sarebbe la seguente. Per molti sali di alcaloidi formati da acidi deboli e basi deboli, sembrerebbe spesso trattarsi prevalentemente di dissociazione idrolitica, cioè in base ed acido: in tal caso il fatto dell' egual potere rotatorio dei sali non si potrebbe spiegare se non ammettendo che essi vengano ad avere il potere rotatorio della base libera in soluzione. Però questo non è: e ciò specialmente risulta dal comportamento della nicotina perchè, mentre la base ha un fortissimo potere rotatorio a sinistra i sali lo hanno piccolissimo a destra.

La conclusione dunque secondo me sarebbe: che mentre colla teoria della dissociazione elettrolitica si va incontro a qualche difficoltà, che la poca estensione delle nostre conoscenze sull' argomento non riesce ancora a spiegare, si ha però ragione del massimo numero di fatti ora conosciuti: invece ogni altra ipotesi è del tutto insufficiente.

Padova. Istituto di Chimica generale della R. Università. Agosto 1893.

Sulla composizione dell' olio di colza;

nota di GIACOMO PONZIO.

(*Giunta il 17 settembre 1893*).

In una memoria intorno alla costituzione dell'acido erucico pubblicata recentemente in questo giornale, il Prof. Fileti ed io di-

cemmo di avere riscontrato nell' acido erucico commerciale 1 % circa di acido arachico che deve certamente provenire dall'olio di colza dal quale l'acido erucico era stato preparato. Però, secondo Reimer e Will ([1]) quest'olio contiene soltanto, e allo stato di gliceridi, quantità presso a poco uguali di acidi erucico e rapico e piccolissima quantità di acido beenico, quindi sorge il dubbio che l'acido fondente a 75° ritenuto da R. e W. per beenico sia invece arachico.

Io mi propesi di chiarire questo punto riguardante la composizione dell'olio di colza, ed isolando l'acido in questione collo stesso processo adoperato dai predetti chimici, trovai, come avevo previsto, che è arachico e non beenico.

Reimer e Will lo separono nel seguente modo: saponificano con potassa alcoolica un chilogrammo d' olio, mettono in libertà gli acidi grassi ed aggiungono alla loro soluzione alcoolica gr. 4 di acetato di zinco sciolti in alcool; decompongono poscia con acido cloridrico il precipitato di erucato e beenato (!) di zinco e separano i due acidi profittando della molto diversa solubilità in alcool.

Operando in modo identico, io ottenni, da un chilogrammo di olio, gr. 0,4 di acido fondente a 75°, ma mi accorsi che la massima parte di esso restava in soluzione e che, per separarlo completamente, occorreva ripetere tante volte la precipitazione sino ad impiegare in totale circa gr. 50 di acetato di zinco; si ottenevano in tal guisa gr. 4 circa di acido.

Lo stesso rendimento si ha aggiungendo in una sola volta i gr. 50 di acetato di zinco, quindi conviene operare come segue:

Si saponifica a bagno maria un chilogrammo di olio di colza con gr. 150 di idrato potassico sciolti in gr. 300 di alcool, si aggiunge acqua, si precipita con acido solforico il miscuglio liquido degli acidi erucico, rapico e arachico, lo si scioglie in alcool e si tratta poco a poco, e agitando continuamente, con una soluzione alcoolica di gr. 50 di acetato di zinco. Il precipitato di erucato e aracato di zinco si sospende in acqua, si decompone a bagno maria con acido cloridrico diluito e il miscuglio degli acidi si scioglie in poco alcool caldo: raffreddando in ghiaccio la soluzione, si separa l'acido arachico mescolato con acido erucico che si allontana facilmente lavando su filtro con poco alcool.

([1]) Berichte 1887, XX, 2385.

L'acido arachico così ricavato e cristallizzato due volte dall'alcool, si fonde a 75°; esso rappresenta, come è stato detto, circa il 4 per mille dell'olio di colza.

Gr. 0,2658 di sostanza disseccata nel vuoto sopra anidride fosforica e bruciata con cromato di piombo, diedero gr. 0,7506 di anidride carbonica e gr. 0,3175 di acqua.

Cioè su cento parti :

	trovato	calcolato per $C_{20}H_{40}O_2$
Carbonio	77,01	76,92
Idrogeno	13,24	12,82

L'acido beenico si fonde a 84° (1) e richiede C 77,64 e H 12,94 %.

Per meglio caratterizzare l'acido arachico, ne preparai alcuni derivati.

L'amide, ottenuta nel modo descritto nella memoria avanti citata (2), si fonde a 108° ed è identica con quella preparata dall'acido estratto dall'arachis hypogaea.

L'etere metilico, avuto saturando con acido cloridrico la soluzione metilalcoolica dell'acido, è in laminette fusibili a 53°, assai solubili nell'alcool bollente. L'etere etilico, preparato in modo analogo, si scioglie abbastanza nell'alcool caldo, pochissimo nel freddo, e da questo solvente si deposita in laminette fusibili a 50°. I punti di fusione di questi eteri coincidono con quelli indicati da Schweizer (3).

L'olio di colza contiene dunque, allo stato di gliceridi, gli acidi erucico e rapico in quantità pressochè uguali (Reimer e Will) e il 4 per mille circa di acido arachico.

Torino. Laboratorio di Chimica generale della R. Università. Sett. 1893.

---

(1) Talanzew, Chem. Centralblatt 1893, 1, 639.

(2) Questo volume, p. 391.

(3) Jahresbericht 1884, 1193.

Ancora sul comportamento crioscopico degli acetati di basi deboli;

nota di A. GHIRA.

(*Giunta il 27 settembre 1893*).

In una mia nota pubblicata sul principio di questo anno [1] studiai il comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli e trovai che, in generale, nel benzolo per soluzioni sufficientemente diluite si avevano degli abbassamenti molecolari che eccedevano di assai quello teorico : alcuni come gli acetati di anilina e di dietilanilina si comportavano addirittura come una mescolanza della base, che dà valore normale o quasi, e di acido acetico che, secondo quanto a noto per i lavori di Paternò e di altri, dà un abbassamento metà del normale. Trovai però tre acetati che si comportavano un po' differentemente; quello di nicotina che dà un valore normale, quello di diisoamilammina che dà un valore presso a poco metà del normale, e quello di diisobutilammina che dà pure valori più piccoli, sebbene di poco, di quello teorico. Al comportamento di questi due ultimi acetati non dètti molta importanza, giacchè non potei farne che soluzioni molto diluite ed ebbi quindi troppo piccoli abbassamenti termometrici : solo notai che ambedue questi acetati erano cristallizzati, mentre gli altri erano liquidi.

Ora ho trovato che il comportamento della diisoamilammina e della diisobutilammina lo offrono, e in grado più eminente, altri acetati; così quelli di dietilammina, di trietilammina, di piperidina, di coniina. Da principio avendo esaminato quelli di piperidina e di dietilammina, e avendoli trovati anormali, visto che ambedue erano cristallizzati come quelli già studiati di diisoamilammina e di diisobutilammina pensai che il fatto di dare abbassamenti molecolari eccezionalmente piccoli dovesse stare in rapporto con questa facoltà di cristallizzare, la quale, bene inteso, è alla sua volta in relazione coll'energia delle basi; più generalmente ancora supposi che tale anomalia la presentassero le basi imidiche, che sono più

(1) A. Ghira, " Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli ". Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, 1° sem. pag. 187, anno 1893 e Gazz. chim. vol. XXIII, I, pag. 341.

energiche. Ma lo studio dell'acetato di trietilammina, che non riuscii in nessun modo a far cristallizzare, mi persuase che nessuna delle due ipotesi è giusta. Inoltre aggiungo che, per le esperienze fatte, debbo escludere trattarsi di soluzioni solide.

Gli acetati furono preparati nel solito modo, cioè facendo reagire in proporzioni equimolecolari l'acido acetico sopra la base liquida; spremendo poi il composto, se era cristallizzato, e facendo ricristallizzare se era necessario.

Le esperienze furono eseguite nel solito modo adoperando l'apparecchio di Beckmann.

Riporto qui anche alcune esperienze eseguite in questo Laboratorio dal dottor F. Zecchini sull'acetato di coniina [1].

Sostanza	Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbass.	Abbassamento molecolare
Acetato di trietilammina $(C_2H_5)_3N \cdot C_2H_4O_2$	2,925	0,63	0,2154	34,67
	3,531	0,77	0,2168	34,91
Acetato di dietilammina $(C_2H_5)_2HN \cdot C_2H_4O_2$	3,047	0,47	0,1543	20,54
	6,047	0,88	0,1455	19,35
Acetato di piperidina $C_5H_{11}N \cdot C_2H_4O_2$	0,8036	0,11	0,1368	19,83
	1,484	0,18	0,1212	17,57
	2,433	0,13	0,0534	7,75
Acetato di coniina $C_8H_{17}N \cdot C_2H_4O_2$	2,441	0,32	0,1311	24,51
	4,883	0,64	0,1311	24,51

Per l' acetato di piperidina feci anche esperienza in soluzione acquosa e trovai i seguenti risultati :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbass.	Abbassamento molecolare
0,7344	0,12	0,1633	23,67
1,335	0,21	0,1573	22,80
1,4311	0,36	0,1480	21,46

I valori che si ottengono per questi acetati sono estremamente piccoli: essi comportansi in modo del tutto anormale nel benzolo. Sembrerebbe quasi che l'aggiunta della base non facesse cambiare il punto di congelamento della soluzione benzolica di acido acetico,

[1] F. Zecchini, " Sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali. " Vedi nei Rendiconti, p. 168.

il quale, come è noto e come fu detto, ha un abbassamento molecolare metà del normale: e sin qui sino ad un certo punto non vi sarebbe nulla di strano; sono basi abbastanza forti e quindi avviene l'unione integrale della base con l'acido e non vi è ragione che il punto di congelamento cambi: ciò che vi è di strano però è che la base alla sua volta si comporta in modo normale o quasi nel benzolo, e sarà assai interessante di cercare per quali ragioni in questi casi è l'acido e non la base che determina il comportamento crioscopico del sale. Le basi da me studiate nella mia prima Nota erano tutte molto deboli, eccettuate la diisobutilammina e la diisoamilammina: si avevano quindi dei valori assai elevati per gli acetati, e che per quello di anilina e di dietilanilina raggiungevano la somma dell'abbassamento spettante all'acido e di quello spettante alla base: il numero ottenuto per l'acetato di nicotina, che allora considerai come normale, sarebbe invece anormale anche esso, e mostrerebbe che il composto è dissociato parzialmente nel benzolo.

Del tutto anormale mi sembra il comportamento dell'acetato di piperidlna nell' acqua: si ha per esso un valore normale, mentre non lo si ha mai nè per acetati di basi molto più forti (soda, potassa), nè per quelli di basi molto più deboli (anilina, piridina, nicotina), nè finalmente per quelli che offrono nel benzolo comportamento analogo (diisoamilammina). Mi sembrerebbe quasi che non ci sarebbe altro modo di spiegare il fatto che ricorrendo alla ipotesi che la piperidina formi con l'acido acetico a bassa temperatura en composto speciale, del genere delle anilidi. In conferma di questa supposizione c'è il fatto che l' acetato di piperidina nel benzolo dà un notevole intorbidamento prima che il congelamento incominci e spesso i movimenti della colonna termometrica non sono molto regolari: ciò rende assai difficili e poco sicure le esperienze. Quando il liquido poi ritorna alla temperatura ordinaria l'intorbidamento sparisce.

Mi sembra non esservi dubbio, per quanto gli studii sulle basi non sieno ancora molto completi, che il comportamento crioscopico degli acetati nel benzolo sta in stretto rapporto colla energia delle basi ed è a ritenersi che si potrà avere in esso un buon criterio per giudicarne: e perciò che mi propongo di studiare sistematicamente questo argomento.

Padova. Istituto chimico della R. Università. Luglio 1893.

Esperienze sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali;

nota di FILIPPO ZECCHINI.

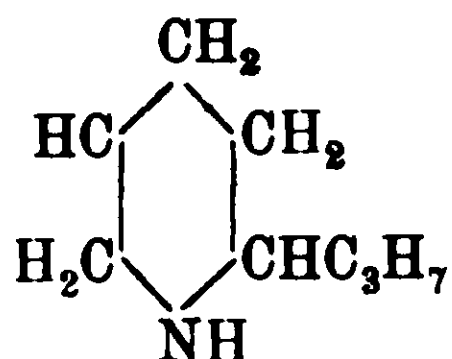
(*Giunta il 27 settembre 1893*).

Sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali non si trovano nella letteratura che pochissime indicazioni e queste riguardano esclusivamente l'alcaloido libero e non i suoi derivati.

In questa Nota mi sono proposto di studiare il comportamento rispetto alla luce polarizzata della coniina sciolta nei diversi solventi e di alcuni dei suoi sali.

Era veramente mia intenzione di eseguire per la coniina un lavoro parallelo a quello già pubblicato da R. Nasini ed A. Pezzolato ([1]), sulla nicotina, ma a cagione del piccolo potere rotatorio della coniina e di quello ancor più piccolo dei suoi sali, e stante il fatto che l'acetato di coniina non è un liquido, ma cristallizza, ho dovuto rinunziare in parte alla mia idea.

La coniina o α-normalpropilpiperidina

```
        CH2
       /  \
   HC      CH2
    |      |
   H2C     CHC3H7
       \  /
        NH
```

devia a destra il piano della luce polarizzata.

Il suo peso specifico secondo il Petit ([2]) sarebbe 0,846 a 12^0,5; secondo il Ladenburg ([3]) 0,8625 a 0^0 e 0,845 a 20^0; quest'ultimo numero si riferisce tanto alla coniina naturale che alla sintetica.

La coniina bolle secondo il Ladenburg ([4]) fra 166-166^0,5.

([1]) Rend. della R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche ecc., vol. I, sem. 2°, anno 1892. e Gazz. chim. vol. **XXIII**, I, p. 43.

([2]) Berl. Berichte, X. pag. 896, anno 1877.

([3]) Liebig's Ann. **247**, pag. 1 (anno 1888). I dati sono a pag. 80.

([4]) Ladenburg, Berichte, XVII, pag. 1679, anno 1884.

Il potere rotatorio della coniina fu determinato la prima volta da Petit [1], il quale dà questo valore:

$$[\alpha]_D = + 10,63 \ .$$

È molto probabile che Petit non avesse della coniina allo stato di purezza, perchè questo valore è un po' diverso dal vero.

Il Petit, la cui memoria originale non ho potuto consultare, dice pure che la coniina in soluzione alcoolica ha un potere rotatorio minore, mentre lo conserva inalterato nel benzolo, nell' etere e nell'olio.

Fu il Ladenburg, a cui si deve la sintesi della coniina, che fece delle determinazioni molto esatte su questo alcaloide e trovò come valore per il potere rotatorio specifico della coniina naturale alla temperatura di 20^0

$$[\alpha]_D = + 13,79$$ [2]

e per quello della coniina sintetica:

$$[\alpha]_D = + 13,87.$$

La coniina, della quale mi son servito per le mie esperienze proveniva dalla fabbrica Merck di Darmstadt.

Essa era un po' colorata, ma mediante distillazione in corrente di CO_2 la riottenni perfettamente incolora. Il suo potere rotatorio specifico alla temperatura di 23^0 lo trovai

$$[\alpha]_D = + 13,51.$$

Essa bolliva a $166^0,9$ (corr.) alla pressione di 756,81 mm. (ridotta a 0^0).

Feci delle misure sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni acquose, tenendomi strettamente al metodo di Kohlrausch.

La coniina che adoperai a questo scopo era purissima, quella stessa di cui sovra dissi le proprietà.

(1) Petit, Beriohte, X, pag. 869, anno 1877.

(2) Liebig's Ann. CCXLVII, pag. 1, anno 1888. I dati sono a pag. 80.

Le misure sulla conducibilità elettrica furono eseguite alla temperatura di 25°.

Peso molecolare della coniina sciolta in litri	Conducibilità molecolare
16 litri	24,49
32 „	33,70
64 „	45,53
128 „	60,75
256 „	72,88
512 „	86,33
1024 „	92,85

Per la conducibilità elettrica la coniina si avvicina ad alcune ammine della serie grassa, come la dimetil- e la dietilammina. Stante la poca conducibilità della base dò con riserva i numeri che si riferiscono a concentrazioni minori di una molecola in 512 litri.

Della coniina ho anche determinato il potere rifrangente, e le esperienze fatte mi diedero questi risultati alla temperatura di 23°:

$$\mu_{H_\alpha} = 1{,}45095 \; ; \; \mu_D = 1{,}45365$$

$$\mu_{H_\beta} = 1{,}45970 \; ; \; \mu_{H_\gamma} = 1{,}46516$$

$$d_4^{23} = 0{,}84398$$

$$\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 0{,}53431, \quad P\frac{\mu_{H_\alpha} - 1}{d} = 67{,}86$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0{,}53794; \quad P\frac{\mu_D - 1}{d} = 68{,}31$$

$$\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 0{,}31900; \quad P\frac{\mu^2_{H_\alpha} - 1}{(\mu^2_{H_\alpha} + 2)d} = 40{,}51$$

$$\frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} = 0{,}32065; \quad P\frac{\mu^2_D - 1}{(\mu^2_D + 2)d} = 40{,}72$$

Il potere rifrangente molecolare della coniina è normale; si può ritenere che risulti otticamente dalla piperidina, in cui si è sostituito un atomo di idrogeno col gruppo propile.

Cogli indicatori la coniina ha un comportamento molto analogo a quello dell'ammoniaca.

In soluzione in alcool assoluto non colora la fenolftaleina e solo mediante aggiunta d'acqua si vede comparire la colorazione violacea; e basandosi su questo fatto ci si può servire della fenolftaleina per dosare la coniina nei suoi sali, quando non vi sia in presenza ammoniaca, adoperando una soluzione titolata di soda o potassa.

Coll'alizarina, col tornasole, coll'acido rosolico, con il lacmoide rende evidente la sua alcalinità anche in soluzione alcoolica.

I sali di coniina da me esaminati sono l'acetato, il cloridrato ed il bromidrato.

L'acetato lo preparai io stesso aggiungendo all'acido acetico la coniina in rapporto di molecola a molecola.

Nella combinazione vi è un grande svolgimento di calore e per raffreddamento si rapprende l'acetato di coniina sotto forma di una massa cristallina bianco-giallognola, che assorbe avidamente l'umidità dell'aria e diventa a poco a poco liquida.

Determinai il peso molecolare dell'acetato di coniina col metodo crioscopico di Raoult, servendomi come solvente del benzolo,

Ebbi i seguenti risultati :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
4,8825	0^0,64	0,13108	24,51
2,4412	0^0,32	0,13108	24,51

L'acetato di coniina si comporta in un modo del tutto anormale: simile comportamento trovò il Ghira [1] per l'acetato di diisoamilammina ed in grado meno elevato per quello di diisobutilammina,

Il cloridrato ed il bromidrato di coniina provenivano dalla fabbrica Merck di Darmstadt.

Sul potere rotatorio dei sali di coniina non ho trovato nessuna indicazione nella letteratura.

[1] A. Ghira, " Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli ". Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di scienze fisiche, ecc., vol. II, parte 1ª, p. 187, anno 1893 e Gazz. chim. vol. XXIII, I, pag. 341.

Per determinare il potere rotatorio specifico dei composti da me esaminati mi son servito di un polarimetro a penombra Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino di proprietà del prof. Nasini: è un eccellente istrumento che permette l'approssimazione di 0,01.

Le mie misure si riferiscono alla luce gialla del sodio; soltanto quando doveva determinare angoli piccolissimi mi servivo di una lampada a gas a tre becchi con riflettore.

È noto che per angoli piccolissimi l'errore che si commette usando la luce bianca invece che quella gialla monocromatica è piccolissimo.

Per calcolare il potere rotatorio specifico mi riferii alla formola

$$[\alpha]^t_D = \frac{\alpha.100}{Ld^t_4}$$

per la coniina, dove α è l'angolo di rotazione, L la lunghezza del tubo in millimetri, d^t_4 il peso specifico del liquido rispetto all'acqua a 4° alla temperatura dell'esperienza, ed all'altra

$$[\alpha]^t_D = \frac{\alpha.10^4}{Lpd^t_4}$$

dove α, L hanno lo stesso significato, d^t_4 è il peso specifico della soluzione a t rispetto all'acqua a 4°, e p è il percentuale di sostanza attiva nella soluzione: il prodotto pd rappresenta la concentrazione c, vale a dire il peso di sostanza attiva contenuta in 100 cc. di soluzione.

Nella seguente tabella, che non ha bisogno d'illustrazione, sono riforiti i risultati delle mie esperienze e dei miei calcoli :

Intorno ad un isomero della Frassetina e derivati di esso;

nota di PIETRO BIGINELLI.

Come è stato dimostrato nella Nota intorno alla costituzione della frassina e frassetina ([1]), quest'ultima è un primo rappresentante di una cumarina derivante da un fenol tetravalente. Nella reazione del Pechmann tra fenoli ed acido malico vi ha un mezzo di giungere alla sostanza madre della frassetina e ai suoi isomeri impiegando come fenoli le tre tetraossibenzine isomere; mentre la reazione scoperta da Pechmann e Duisburg, che si compie coll'etere acetil-acetico in sostituzione dell' acido malico doveva condurre a derivati analoghi, metilati nella catena laterale. I fenoli tetravalenti in oggi, sono difficilmente accessibili; un derivato dimetilato di uno di essi, il dimetossilidrochinone, ottenuto la prima volta dal Hofmann nelle sue ricerche intorno al creosoto, si prepara con relativa facilità partendo dall'etere trimetilico del pirogallol come ha fatto vedere il Will ([2]).

Dietro invito del prof. Koerner ho intrapreso lo studio del prodotto di condensazione di questo dimetossilidrochinone coll' etere acetil-acetico per giungere in tal modo, per sintesi, a sostanze prossimi parenti della frassetina. La previsione si è verificata e la descrizione dei composti ottenuti forma l'oggetto di questa Nota.

Lo studio dell'azione dell'acido malico in presenza di acido solforico e di altri disidratanti sopra questo diossimetil-idrochinone non dette fin'ora buoni risultati, la reazione invece dell'etere acetil-acetico va secondo le previsioni, e condusse ai risultati che saranno descritti in appresso, dopo aver accennato al miglior modo della preparazione del dimetossilidrochinone.

Si sa che il trimetil-pirogallol reagisce violentemente con acido nitrico d=1,205 e dà due composti diversi, il nitrotrimetil-pirogallol e il diossimetilchinone, il primo dei quali è molto solubile nell'alcool mentre il secondo lo è poco anche nel bollente e quasi affatto nell' alcool freddo. Si ottengono questi due composti in quantità pressochè eguali e con rendimento quasi teorico, nitrando il tri-

([1]) Rendiconti dell'Accademia dei Lincei vol. VII, 2° sem. fasc. 4.
([2]) Berichte der chem. Gesellsch. Berlin, XXI, p. 608.

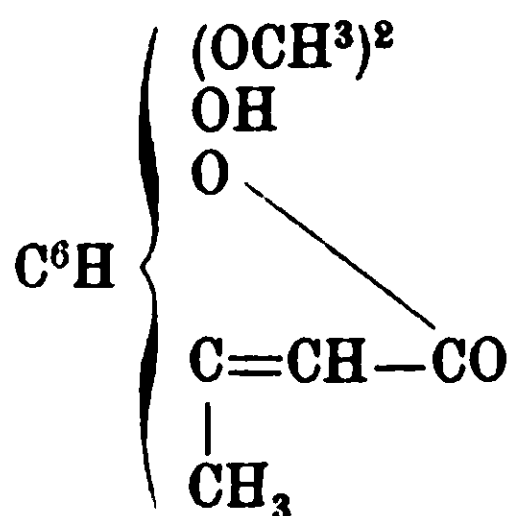
metil-pirogallol in soluzione acetica e precisamente adoperando le proporzioni seguenti :

1*p*-Trimetil-pirogallol
3*p*-Acido acetico glaciale
3*p*-Acido nitrico d. 1,25.

Dopo viva reazione si separano cristalli aghiformi gialli la cui quantità aumenta per aggiunta di molt'acqua. Questi cristalli raccolti e lavati parecchie volte con acqua, dopo asciugati si mettono ripetutamente a bollire con alcool. La parte che rimane indisciolta è diossimetil-chinone quasi puro, mentre le soluzioni alcooliche concentrate gradatamente lasciano depositare dapprima altre porzioni di diossimetil-chinone puro e successivamente miscele dei due composti, e per ultimo il nitro-composto quasi esclusivamente. Dalle miscele in cui prevale il diossimetil-chinone si esporta più prontamente il nitro-composto mediante trattamento con etere caldo. Le proprietà tutte, tanto fisiche che chimiche, coincidono con quelle descritte dal Will.

Nella riduzione di questo diossimetil-chinone, l'impiego dell'acido solforoso diede i risultati migliori.

Trattando tale chinone sospeso in 5-6 volte il suo peso d'acqua a bagno maria con una rapida corrente di anidride solforosa fino a dissoluzione completa e a colorazione paglierina, ottenni per raffreddamento cristalli aghiformi o scaglie, incolori, fusibili a 159-160°. All'aria e specialmente allo stato umido imbruniscono prontamente.

β-metil-diossimetil-ossicumarina

Si prepara facilmente questa cumarina scaldando fino a dissoluzione gr. 10 di diossimetil-idrochinone in gr. 50 di etere acetilacetico e aggiungendo a questa soluzione calda gr. 80 di acido

solforico concentrato, regolando quest'aggiunta in modo da evitare un'ebollizione spontanea troppo viva, e ciò si ottiene aggiungendo l'acido a piccole dosi in principio e poi andando via via aumentando a misura che la reazione si completa. Dopo due ore di riposo si versa il tutto in ghiaccio e si lascia la miscela a sè fino a che l'olio dapprima separatosi si sia trasformato in una polvere cristallina giallognola. Questa si raccoglie su filtro, si lava con acqua fino a reazione neutra o quasi, e poi si fa cristallizzare dall'alcool bollente, il quale fornisce per raffreddamento cristalli tabulari coloriti leggermente in giallo. Il prodotto si ottiene incoloro facendolo cristallizzare dalla benzina bollente, nella quale è pochissimo solubile.

La sostanza, al pari di altre cumarine, si può ottenere impiegando nelle stesse condizioni, in sostituzione dell'acido solforico concentrato, altri disidratanti e in ispecie il cloruro stannico. Le proporzioni migliori in questo caso sono le seguenti:
a gr. 5 di diossimetil-idrochinone fatto sciogliere in gr. 35 di etere acetil-acetico, si aggiungono in una volta gr. 25 di cloruro stannico.

In questo caso il rendimento è alquanto inferiore a quello che si ottiene col metodo primo indicato, il quale fornisce il prodotto in quantità quasi teorica se ci si attiene alle prescrizioni indicate, mentre non si forma affatto se si opera nelle condizioni stabilite per preparare altre cumarine.

Per lenta evaporazione di soluzioni alcooliche, di questa cumarina, la si ottenne cristallizzata in tavole rombe fusibili a 191-191°,5, le quali per insufficienza di faccie non permisero la misurazione cristallografica.

Questi cristalli diedero all'analisi i seguenti risultati:
Gr. 0,2928 di sostanza produssero gr. 0,6563 di CO^2 e gr. 0,1341 di H^2O, per cui

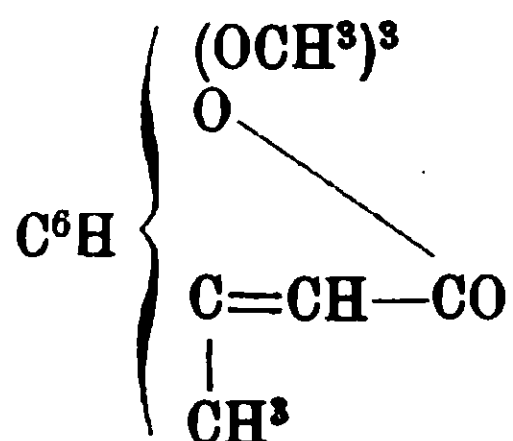
$$C\ \% = 61,13$$
$$H\ \% = 5,08$$

Questi risultati conducono precisamente alla formola della β-metil-diossimetilossicumarina $C^{12}H^{13}O^5$ per la quale si calcola:

$$C\ \% = 61,01$$
$$H\ \% = 5,08$$

Essa cumarina si scioglie in potassa, colorando la soluzione in giallo. In determinate condizioni di alcalinità e diluizione la soluzione possiede pure un po' di fluorescenza azzurro verde.

β-metil-triossimetilcumarina e suo composto con joduro potassico

$$C^6H \left\{ \begin{array}{l} (OCH^3)^3 \\ O \diagdown \\ \qquad\qquad \diagdown \\ C{=}CH{-}CO \\ | \\ CH^3 \end{array} \right.$$

Trattando la β metil-diossimetilossicumarina con un equivalente di potassa sciolta in alcool metilico e uno di joduro di metile, speravo di ottenere esclusivamente della β-metil-triossimetilcumarina, invece ebbi bensì questo composto, ma in piccola quantità; per la maggior parte risultò un composto formato da due molecole di questa β-metil-triossimetilcumarina unite ad una molecola di joduro di potassio. Questo composto è quasi insolubile nei solventi ordinari ad eccezione dell' alcool assoluto bollente; coll' acqua e cogli acidi si scompone in joduro di potassio e β-metil-triossimetilcumarina. Si scompone pure scaldandolo a 222^0, fondendo in parte. Cristallizza abbastanza bene dall' alcool assoluto in piccoli prismi misurabili di color giallo chiaro, quasi bianco.

L'operazione si eseguisce con:
gr. 4 di β-metil-diossimetilossicumarina, gr. 1 di potassa caustica. sciolta in alcool metilico e gr. 2,5 di joduro di metile, e il tutto si mette a bollire a refrigerante ascendente con pressione di 15-20 cm. di mercurio per 5-6 ore.

Si polverizza prima finissimamente la β-metil-diossimetilossicumarina, poi vi si aggiunge la quantità voluta di soluzione di potassa nel mortaio stesso, e dopo aver ben rimescolato e reso in poltiglia, s'introduce in un palloncino colla quantità calcolata di joduro di metile, e si fa bollire dapprima per 3-4 ore. Dopo questo tempo vi si aggiunge ancora qualche goccia di joduro di metile, si fa bollire per altra ora o due e finchè il liquido abbia acquistato reazione neutra o leggermente acida. Si distilla poi via l'alcool e l'joduro di metile in eccesso, si fa bollire il residuo con etere sol-

forico per esportare la β-metil-triossimetilcumarina libera ed il residuo si fa cristallizzare dall'alcool assoluto, dal quale si deposita il composto formato da 2 mol. di β-metil-triossimetilcumarina + 1 mol. di KJ. I prismetti ottenuti analizzati diedero i seguenti risultati :

I. gr. 0,3862 di sostanza combustionata con cromato di piombo fornirono gr. 0,6661 di CO^2 e gr. 0,1457 di H^2O;

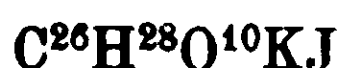
II. gr. 0,2425 di sostanza combustionata con calce diedero gr. 0,0821 di AgJ.

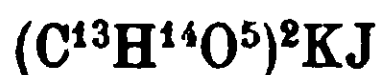
III. gr. 0,4700 di sostanza scomposta con acqua calda fornirono gr. 0,1641 di AgJ.

Per cui si ha :

	I.	II.	III.
C % =	47,03	—	—
H % =	4,19	—	—
J % =	—	18,29	18,86

Questi risultati conducono alla formola

$$C^{26}H^{28}O^{10}KJ$$

ossia a quest'altra

$$(C^{13}H^{14}O^5)^2KJ$$

formole, per le quali si calcola :

C % = 46,98
H % = 3,91
J % = 19,12

Questo composto trattato con acqua anche fredda si scompone più o meno lentamente in joduro di potassio e β-metil-triossimetilcumarina. Il prof. Sansoni ha avuta la compiacenza di misurare questi cristalli e mi ha comunicati i seguenti dati :

trimetossil-β-metilcumarina e joduro di potassio.

Sistema monoclino :

$$a : b : c = 0,5942 : 1 : 0,3658$$
$$B = 85^0,48'$$

forme osservate :

[110] [010] [011] [$\bar{1}$01]

La β-metil-triossimetilcumarina che si ottiene per la scomposizione con acqua calda, è solubilissima in alcool, meno negli altri solventi. È pure un po' solubile in acqua calda e specialmente se allo stato nascente. In questo caso cristallizza una piccola parte, per raffreddamento dell' acqua, in lunghi aghi, che fondono fra 116-117°.

Dall'alcool, invece, anche quella parte in aghi ottenuta dall'acqua, cristallizza in prismi bianchissimi fus. fra 113-113°,5.

L'analisi diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2635 di sostanza fornirono gr. 0,6036 di CO^2 e gr. 0,1393 di H^2O, da cui :

C °/₀ = 62,47
H °/₀ = 5,87

Questi risultati portano alla formola della β-metil-triossimetilcumarina $C^{13}H^{14}O^5$ per la quale si calcola :

C °/₀ = 62,40
H °/₀ = 5,60

La sostanza si volatilizza parzialmente col vapor d' alcool. Ho determinato inoltre per questa cumarina il numero degli (OCH^3) che contiene, col noto metodo di Zeisel, e si ottennero i seguenti risultati :

Gr. 0,2598 di sostanza diedero gr. 0,7357 di AgJ.

Da cui si calcola :

(OCH^3) °/₀ = 37,35

Questo risultato conduce ancor esso alla vera formola della β-metil-triossimetilcumarina, la quale richiede :

(OCH^3) °/₀ = 37,20

Lo studio cristallografico della sostanza , gentilmente eseguito

dal signor dott. Boeris nel laboratorio del prof. Sansoni, ha dato i seguenti risultati :

trimetossil-β-metilcumarina.

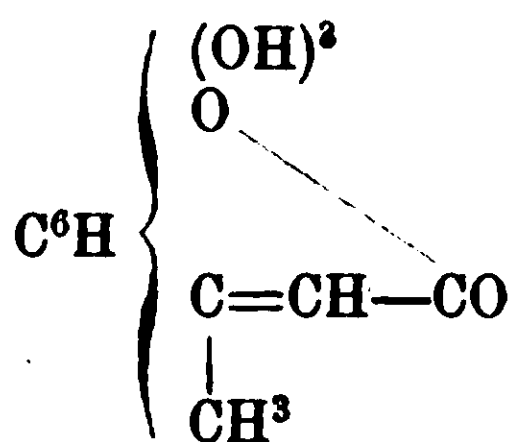
Sistema monoclino :

$$a : b : c = 0{,}9187 : 1 : 1{,}2551$$
$$\beta = 84^0{,}191'$$

forme osservate :

[100] [001] [101] [011]

β-*metiltriossicumarina*

$$C^6H \begin{cases} (OH)^2 \\ O \diagdown \\ \qquad\quad \diagdown \\ C{=}CH{-}CO \\ | \\ CH^3 \end{cases}$$

Scaldando la β-metil-trimetossilcumarina con un leggiero eccesso di acido jodidrico di 127⁰ p. e., si produce ben presto joduro metilico che distilla, mentre dalla miscela si separa una sostanza solida cristallina giallognola. Dopo cessato lo sviluppo di joduro metilico si diluisce la miscela residuante nel pallone con acqua bollita, si raccoglie la sostanza solida su filtro, si lava con acqua bollita evitando per quanto è possibile il contatto coll'aria la quale rapidamente fa imbrunire la sostanza allo stato umido. Ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente forniscono la sostanza pura sotte forma di minutissime pagliette quasi bianche e lucenti che fondono fra 244 e 246⁰.

All'aria si colorano lentamente grigio.

Onde dimostrare che questo composto sia effettivamente la cumarina cercata e non un prodotto di scomposizione di essa, l' ho sottoposto di nuovo alla metilazione. Trattandolo, dopo sciolto nella quantità voluta di potassa metilalcoolica, con joduro di metile, ottenni di fatto il composto della β-metil-trimetossilcumarina con joduro potassico, con tutte le proprietà per questo già indicate.

Se nella preparazione della β-metil-trimetossilcumarina si impiega grande eccesso di un acido jodidrico più concentrato, oltre il joduro di metile si produce anche anidride carbonica, e risulta un altro composto, che dopo purificato per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, si ottiene sotto forma di cristalli tabulari splendenti colorati leggermente in bruno. Praticamente operai con gr. 6 di β-metil-triossicumarina e gr. 25-30 di acido jodidrico di 1,96 p. sp., fatti bollire e ricadere per otto ore circa a bagno d'olio.

Dalla benzina il composto si deposita in pagliette bianche.

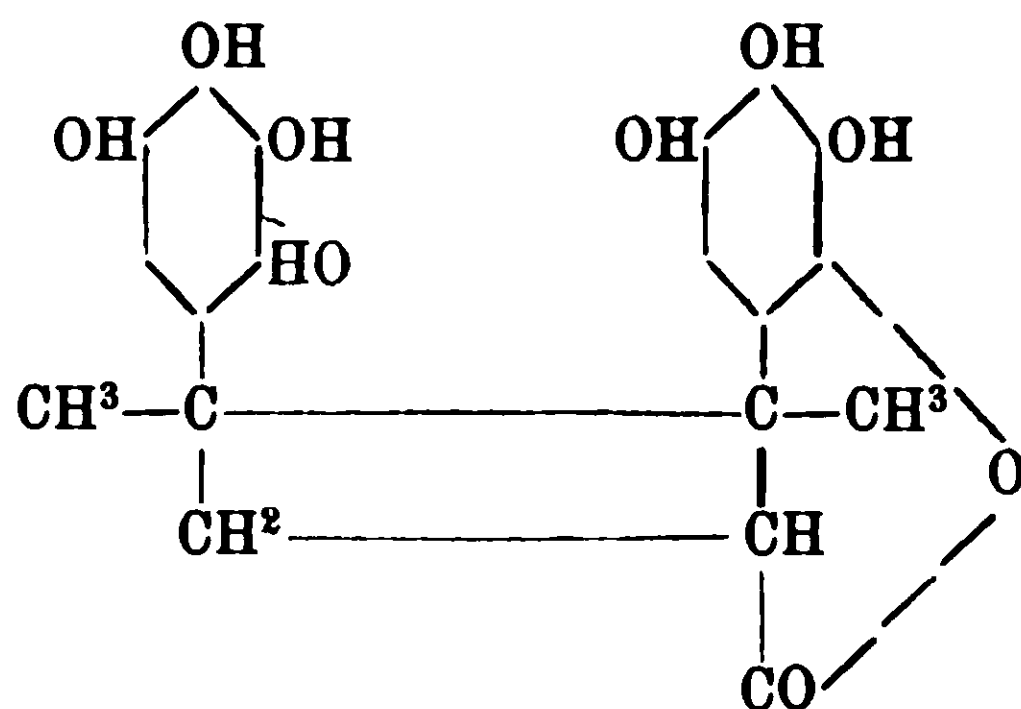
I cristalli fusero a 253-254^0 e diedero all'analisi i seguenti risultati:

Gr. 0,2514 di sostanza diedero gr. 0,5388 di CO^2 e gr. 0,1082 di H^2O.

Da cui si calcola:

	trovato	calcolato per $C^{19}H^{18}O^{9}$
C $^0/_0$ =	58,41	58,46
H $^0/_0$ =	4,78	4,62

A tale composto spetta probabilmente la seguente formola di costituzione:

```
        OH                    OH
   OH /    \ OH          OH /    \ OH
     |      |              |      |    \
     |      | HO           |      |     \
      \    /                \    /       \
        |                     |           \
CH³ — C ————————————————————— C — CH³      O
        |                     |           /
       CH² ———————————————— CH           /
                              |         /
                              CO ——————
```

Il prof. Sansoni ha fatto eseguire lo studio cristallografico di questo prodotto e mi comunicò i seguenti dati:

Sistema triclino:

$$\alpha = 95^0,13' \qquad \beta = 107^0,14' \qquad \gamma = 101^0,41$$

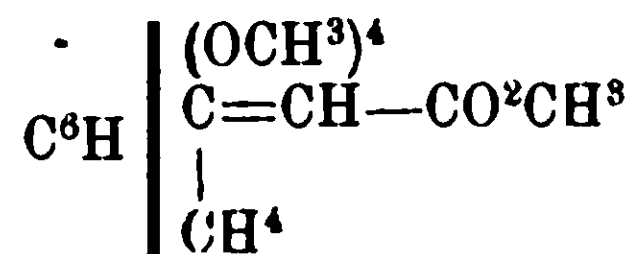
$$a : b : c = 0,483 : 1 : 0,622$$

forme osservate:

$$[100] \quad [001] \quad [010] \quad [111] \quad [1\bar{1}0]$$

Trasformazione della β-metil-triossimetil-cumarina nei corrispondenti acidi cumarici.

Eteri metilici degli acidi β-metil-tetraossimetil-cinnamici

$$C^6H \left| \begin{array}{l} (OCH^3)^4 \\ C{=}CH{-}CO^2CH^3 \\ | \\ CH^4 \end{array} \right.$$

Operando colle proporzioni volute dal processo di formazione di questi eteri, cioè impiegando per una molecola di β-metil-triossimetilcumarina, due molecole di potassa e due molecole di joduro di metile, anche in tubo chiuso sia a freddo che riscaldando fra 90-100⁰, si ottenne sempre il composto contenente joduro di potassio, di cui si è già parlato avanti, misto a sostanza inalterata.

Si è voluto aver riguardo alla doppia legatura della catena laterale e quindi operare nello stesso modo, ma alterando le proporzioni e precisamente per una molecola di β-metil-triossimetilcumarina usare tre molecole di potassa sciolta in alcool metilico e tre molecole di joduro di metile. In questo modo si ottennero veramente i due eteri previsti a traccie dei due acidi da cui derivano.

Ecco praticamente come si operò:

gr. 5 di β-metil-triossimetilcumarina in polvere; gr. 15 di soluzione di potassa al 24 $^0/_0$ in alcool metilico assoluto; gr. 9 di joduro di metile.

Trattai dapprima la β-metil-triossimetilcumarina in una cassula colla quantità calcolata di soluzione di potassa, e, sempre agitando, feci evaporare a bagno maria tutto l'alcool metilico fino ad ottenere il residuo come poltiglia, dopo di che portai in stufa fra 115-120^0 e lo lasciai per 4-5 ore. Il residuo della cassula, divenuto quasi secco, lo sciolsi nella più piccola quantità di alcool metilico assoluto possibile e fattolo assorbire da un tubetto effilato, introdussi il tutto in tubo chiuso colla quantità voluta di joduro di metile. Fuso il tubo alla fiamma, feci rompere, coll'agitazione, la punta del tubetto contenente il joduro di metile, e poi scaldai per due giorni fra 90-100^0. Dopo questo tempo scacciai l'alcool metilico e l'eccesso di joduro di metile, ed il residuo asciugato lo esaurii

con etere solforico per esportare gli eteri formatisi e la parte della sostanza rimasta inalterata. Il residuo ripresi con acqua e trattai ancora una volta con etere, indi acidificai con acido solforoso e con successive estrazioni eteree esportai le traccio di acidi non eterificati.

Mediante una lunga serie di cristallizzazioni frazionate dall'etere di petrolio, boll. 34-38^0, riuscii a separare i due eteri isomeri previsti, da un po' di sostanza inalterata e poi fra di loro per differenza di solubilità.

Un primo etere, che ottenni cristallizzato in prismi splendenti e misurabili, fonde fra 77 $^1/_2$-78^0.

Un secondo etere che ricavai dapprima come olio giallo dall'etere di petrolio madre, ma che poi ottenni in aghi disposti a mammelloni fonde a 68^0.

Quest'ultimo etere è anche più solubile del primo.

Etere fus. 77 $^1/_2$-78^0. — Questo etere diede all'analisi i seguenti risultati :

Gr. 0,2538 di sostanza fornirono gr. 0,5642 di CO^2 e gr. 0,1567 di H^2O.

Per cui si ha :

$$C\ ^0/_0 = 60,63$$
$$H\ ^0/_0 = 6,86$$

Questi risultati portano veramente alla formola dell' etere metilico dell'acido β-metil-tetraossimetilcinnamico $C^{15}H^{20}O^6$ pel quale si calcola :

$$C\ ^0/_0 = 60,81$$
$$H\ ^0/_0 = 6,75$$

La misurazione cristallografica del composto venne fatta dallo stesso signor dott. Boeris, che mi comunicò i seguenti risultati :

tetra-metossil-β-metil-cinnamato metilico
trimetossil-β-metil-cumarato metilico.

Sistema monoclino :

$$a : b : c = 0,6045 : 1 : 0,4590$$
$$\beta = 56^0,29'$$

Forme osservate :

[010] [120] [110] [011] [011] [121] [001].

Etere fus. 67-68° e dopo fusione 68-69°. — L'analisi di questo secondo etere diede i seguenti risultati :

Gr. 0,2193 di sostanza fornirono gr. 0,4826 di CO^2 e gr. 0,137 di H^2O.

Da cui si ricavò :

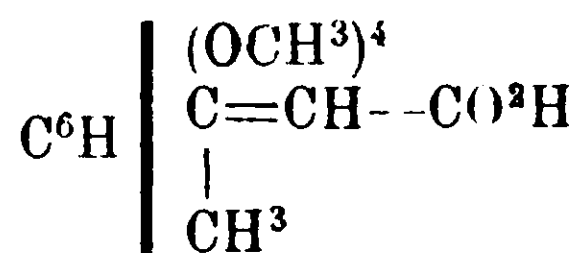
C % = 60,02
H % = 6,94

I risultati conducono pure alla formola $C^{15}H^{20}O^6$ per la quale si calcola :

C % = 60,81
H % = 6,75

Questo secondo etere cristallizza in aghi discretamente lunghi, ma non misurabili.

Acidi β-metil-tetraossimetilcinnamici

$$C^6H \left| \begin{array}{l} (OCH^3)^4 \\ C{=}CH{-}CO^2H \\ | \\ CH^3 \end{array} \right.$$

Gli acidi corrispondenti agli eteri sopra descritti cristallizzano bene dall' alcool diluito in prismi fusibili a 148-149° l' uno e a 132-133° l'altro. Si ottengono saponificando gli eteri da cui derivano con potassa al 10 %.

Acido fus. 148-149°. — Questo acido si ottiene saponificando nel modo anzidetto l'etere fus. 77 ½-78°.

Dall'alcool diluito cristallizzi in prismi misurabili. Questi all'analisi fornirono i seguenti risultati :

Gr. 0,2588 di sostanza diedero gr. 0,5646 di CO^2 e gr. 0,1515 di H^2O.

Da cui si ha :

C % = 59,49
H % = 6,46

Questi risultati portano precisamente alla formola dell'acido sopra menzionato $C^{14}H^{18}O^{6}$ per la quale si calcola :

$$C\ \%_0 = 59,57$$
$$H\ \%_0 = 6,38$$

L'acido è solubilissimo nei carbonati alcalini; riprecipitando per aggiunta di acido cloridrico diluito, si trasforma in parte nell'altro acido fus. 132-133^0, che sarà descritto in appresso, e precisamente la prima parte del precipitato è esclusivamente formato dall'acido fus. a 148-149^0, l'ultima parte è formata da una miscela dei due acidi e fonde verso 117^0.

Lo stesso signor dott. Boeris fece lo studio cristallografico di questo acido e si compiacque di comunicarmi i seguenti risultati:

Sistema monoclino :

$$a : b : c = 1,7223 : 1 : 2,3075$$
$$\beta = 57^0,23'$$

Forme osservate :

$$[100]\quad [001]\quad [110]\quad [120]\quad [\bar{1}01]\quad [\bar{4}03]$$

Acido fus. a 132-133^0 e dopo fusione 133 $^1/_2$-134^0 $^1/_2$. — Questo secondo acido si ottiene per saponificazione dell'etere fus. a 67-68^0 sopra descritto. Nella saponificazione risulta, oltre all'acido fus. a 132-133^0, una parte anche della miscela dei due acidi, che fonde verso i 120^0. Questo fatto unito a quello menzionato per l' altro acido fus. a 148-149^0, dimostra come si possa passare dall' uno all' altro acido mediante gli acidi minerali oppure per mezzo del calore.

Questo secondo acido cristallizza anch'esso in prismi misurabili, che fondono a 132-133^0 e dopo una prima fusione, fondono sempre a 133 $^1/_2$-134^0. Di questi cristalli si fece la determinazione degli (OCH^3) col noto metodo di Zeisel e si ebbero i seguenti risultati: Gr. 0,2491 di sostanza produssero gr. 0,8244 di AgJ corrispondenti a:

$$(OCH^3)\ \%_0 = 43,66$$

Questo risultato conduce anch'esso alla formola dell'acido β–metil–tetraossimetilcinnamico $C^{14}H^{18}O^{6}$ pel quale si calcola :

$$(OCH^3)\ \%_0 = 43,97$$

Il dott. Boeris, che ha fatto lo studio cristallografico di questo acido, mi comunicò i risultati seguenti :

Sistema triclino :

$$a : b : c = 0,7217 : 1 : 0,8834$$
$$\alpha = 100^{0},37'$$
$$\beta = 101,29$$
$$\gamma = 61,15$$

Forme osservate :

$$[001] \quad [010] \quad [100] \quad [110] \quad [1\bar{1}0] \quad [11\bar{1}] \quad [10\bar{1}]$$

Ho tentato l'ossidazione di questi due acidi tetra-metossilcinnamici a mezzo del permanganato potassico come pure a mezzo del perossido di piombo in soluzione alcalina onde giungere all' acido tetra-metossilbenzoico, ma non ottenni fin'ora il risultato desiderato, perchè nelle condizioni dell' esperimento la maggior parte della sostanza rimase inalterata.

In altra mia Nota ritornerò sull'argomento e descriverò pariment i prodotti di riduzione dei medesimi acidi.

Milano. Laboratorio di chimica organica della R. Scuola sup. di Agricoltura.

INDICE DEGLI AUTORI.

Le lettere *a* e *b* indicano le parti I e II del volume XXIII.

A

B

INDICE DELLE MATERIE

I volumi I e II vengono indicate colle lettere *a* e *b*.

A

B

C

D

E

F

G

I

R

S

T

U